

Phosphoniumsalze
und
Wittig-Reaktionen
überbrückter Systeme

vorgelegt von
Heinz Henninger
aus Neuendettelsau

Diss. Erlangen
1983



PHOSPHONIUMSALZE UND WITTIG - REAKTIONEN

ÜBERBRÜCKTER SYSTEME

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Heinz Henninger

aus Neuendettelsau

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Juli 1983

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. K. Jacobs

Erstberichterstatter: Professor Dr. K. Geibel

Zweitberichterstatter: Priv. Doz. Dr. E. Anders

Für die Anregungen zu dieser Arbeit sowie für die Aufnahme und Diskussion von NMR-Spektren danke ich meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. K. Geibel, sehr herzlich.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich dem Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl I, besonders Herrn Prof. Dr. P. v. R. Schleyer.

Herrn Dipl. Chemiker A. Thieret bin ich für die teilweise Überlassung meines Arbeitsplatzes zu großem Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Allgemeiner Teil	1
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Überbrückte Systeme durch Cycloaddition	4
2.1. Diels-Alder-Reaktion (DAR)	5
2.2. Dipolare [3 + 4]- Cycloaddition	10
3. Phosphoniumsalze	11
3.1. Gesättigte Alkylhalogenide	12
3.2. Allylische bzw. propargylische Halogenide	12
3.3. Vinylische Halogenide	12
3.4. aus Alkoholen	13
4. Phosphor - Ylide	14
5. Wittig-Reaktion	15
6. Varianten der Wittig-Reaktion	17
7. Phosphoniumsalze und Wittig-Reaktionen überbrückter Systeme in der Literatur	19
B. Eigene Arbeiten	24
1. Bicyclo[2.2.1]heptanderivate	24
1.1. Substitutionsversuche an 2-Brommethyl- -5-norbornen (1)	24
1.2. Variation der Abgangsgruppe in (1)	28
1.2.1. X = J	28
1.2.2. X = Tosylat	29
1.2.3. X = Mesylat	30
1.3. Gesättigte Derivate	30
1.3.1. Bis(chlormethyl)tricyclo[5.2.1.0 ^{2.6}]decan	31
1.3.2. Bis(jodmethyl)tricyclo[5.2.1.0 ^{2.6}]decan	32
1.3.3. exo-Norbornylbromid	32

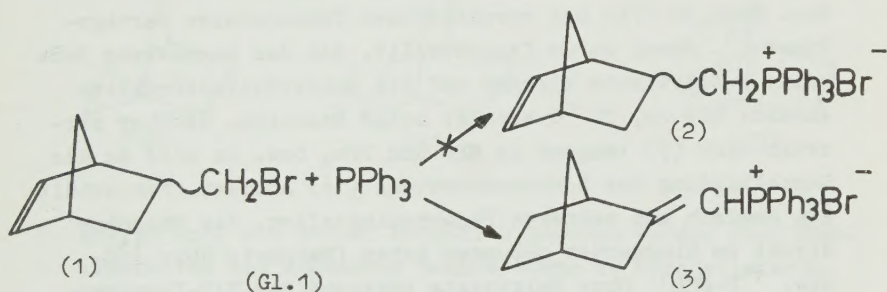
1.4.	Substituierte Derivate	33
1.4.1.	2-Brommethyl-3-methyl-5-norbornen	33
1.4.2.	2-Methyl-2-brommethyl-5-norbornen	37
1.4.3.	2,3-Bis(brommethyl)-5-norbornen	39
1.4.4.	2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlor- -5-norbornen	42
1.4.5.	2-Brommethyl-1,4,5,6-tetrachlor- -7,7-dimethoxy-5-norbornen	44
1.4.6.	6-Brom-1,2,3,4,10,10-hexachlor-7.8-benzo- tricyclo[5.2.1.0 ^{2.6}]deca-2,7-dien	45
1.4.7.	Dimeres Pentachlorcyclopentadien	47
1.4.8.	2-Chlormethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlor- -2,5-norbornadien	48
1.4.9.	2-Brommethyl-1,4,5,6-tetrachlor- -7,7-dimethoxy-2,5-norbornadien	51
1.4.10.	2-Halogenmethyl-2,5-norbornadien	55
1.4.11.	2-Hydroxymethyl-2,5-norbornadien	57
1.5.	Cycloaddition von Phosphoniumsalzen an cyclische Diene	58
1.5.1.	Allyltriphenylphosphoniumbromid	58
1.5.2.	Crotyltriphenylphosphoniumbromid	58
1.5.3.	1-Propin-1-triphenylphosphoniumbromid	59
1.5.4.	1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclopentadienyl- triphenylphosphoniumchlorid	59
2.	2-Chlormethyl-5.6,7.8-dibenzo- bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien	60
3.	Bicyclo[3.2.1]octanderivate	63
3.1.	exo-3,4-Dichlorbicyclo[3.2.1]-2-octen	63
3.2.	exo-3,4-Dibrombicyclo[3.2.1]-2-octen	71
3.3.	exo-3,4-Dichlorbicyclo[3.2.1]-2,6-octadien	76
3.4.	exo-3,4-Dibrombicyclo[3.2.1]-2,6-octadien	79
3.5.	exo-3,4-Dichlor-6,7-benzobicyclo[3.2.1]- -2,6-octadien	83

4.	Wittig-Reaktionen mit Bicyclo[2.2.1]- heptensystemen	85
4.1.	2-Formylbicyclo[2.2.1]-5-hepten	85
4.1.1.	Umsetzung mit Allylidentriphenylphosphoran	85
4.1.2.	Umsetzung mit 2-Butenyliden- triphenylphosphoran	87
4.1.3.	Umsetzung mit 2-Chlorallyliden- triphenylphosphoran	89
4.2.	2-Formylbicyclo[2.2.1]-2,5-heptadien	90
4.2.1.	Umsetzung mit Allylidentriphenylphosphoran	93
4.2.2.	Umsetzung mit 2-Butenyliden- triphenylphosphoran	94
4.2.3.	Umsetzung mit Cinnamyliden- triphenylphosphoran	94
4.2.4.	Umsetzung mit Bicyclo[2.2.1]-2-hepten- -2-ylmethylentriphenylphosphoran	99
4.3.	Wittig-Reaktion von Bicyclo[2.2.1]- -2-hepten-2-ylmethylentriphenylphosphoran	100
4.3.1.	mit Zimtaldehyd	100
4.3.2.	mit Crotonaldehyd	102
	Zusammenfassung und Ausblick	104
C.	Experimenteller Teil	106
	Literaturverzeichnis	132

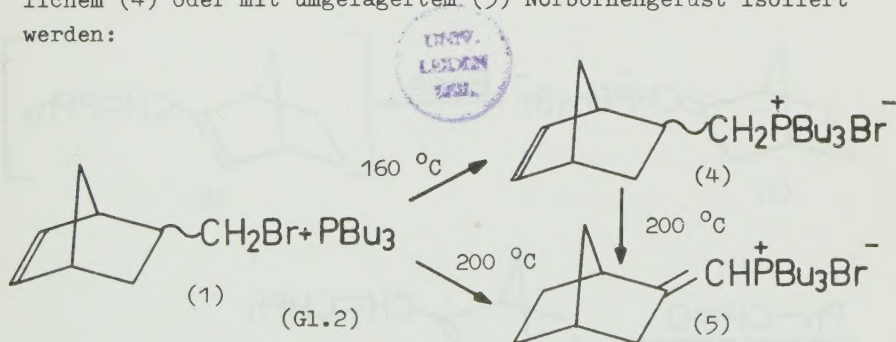
A. ALLGEMEINER TEIL

1. Einleitung und Zielsetzung

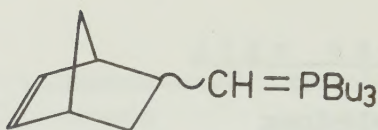
Im Rahmen der Arbeiten von K. Geibel ¹⁾ zur Synthese von α -Diazooestern aus Phosphanen war bei der Umsetzung von 2-Brommethyl-5-norbornen (1) mit Triphenylphosphan ein Phosphoniumsalz mit unerwarteter Struktur (3) erhalten worden:



Weitere Untersuchungen ²⁾³⁾ auf diesem Gebiet befaßten sich mit der Umsetzung von (1) und Tributylphosphan, $P(C_4H_9)_3$. Je nach den Reaktionsbedingungen konnte ein Salz mit ursprünglichem (4) oder mit umgelagertem (5) Norbornengerüst isoliert werden:

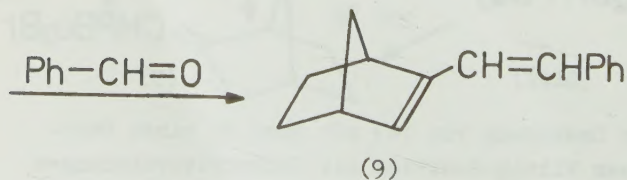
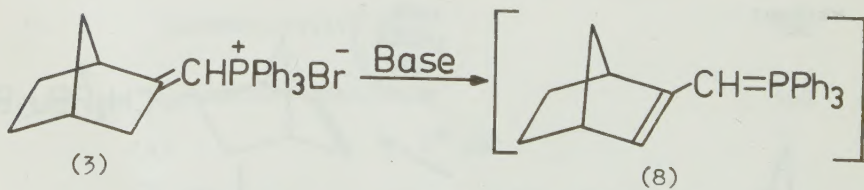


Bei der geplanten Umsetzung von (4) mit Base zu einem Phosphan sowie dessen Wittig-Reaktion mit Carbonylverbindungen wurde festgestellt, daß die zur Protonenabstraktion verwendeten Basen entweder zu schwach ($NaOEt$, $KOBu^t$) waren oder an der Butylgruppe des Phosphoniumsalzes (4) angriffen ($BuLi$, $NaNH_2$), sodaß das gewünschte Ylid (6) nicht erhalten wurde.

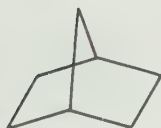


(6)

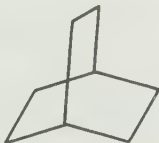
Zur Klärung des Mechanismus der Reaktion wurden Umsetzungen von reinem endo-2-Brommethyl-5-norbornen (1a) und PPh_3 mit und ohne Zusatz von unterschiedlichen Mengen HPPH_3Br (7a) bzw. DPPH_3Br (7b) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt⁴⁾. Dabei wurde festgestellt, daß das zugesetzte Salz keine katalytische Wirkung auf die Substitutionsreaktion ausübt: bis ca. 70°C erfolgt keine Reaktion, darüber zersetzt sich (7) langsam in HBr und PPh_3 bzw. es wird an die Doppelbindung des Norbornensystems (1a) addiert. Man erhält ein Gemisch aus mehreren Phosphoniumsalzen, die Phosphor direkt am Ringgerüst gebunden haben (Nachweis über ^{13}C - bzw. ^{31}P -NMR). Ohne Salzzusatz entstand das Z/E-Isomeren-gemisch (3), dessen Struktur durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -Kernresonanzspektroskopie bestätigt werden konnte⁴⁾. Die Umsetzung mit Basen liefert ein Ylid (8), das mit Benzaldehyd zu Z/E-Styryl-2-norbornen (9) reagiert:



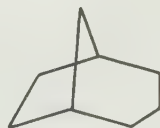
In der vorliegenden Arbeit sollten ähnliche überbrückte Systeme dargestellt und auf die Möglichkeit untersucht werden, über Phosphoniumsalze und Wittig-Reaktion zu neuen überbrückten Olefinsystemen zu gelangen. Dabei wurde eine Beschränkung auf Verbindungen mit den Strukturelementen von Bicyclo[2.2.1]heptan (10), Bicyclo[2.2.2]octan (11) und Bicyclo[3.2.1]octan (12) vorgenommen.



(10)



(11)

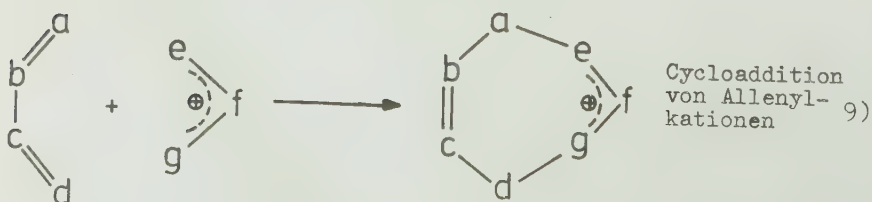
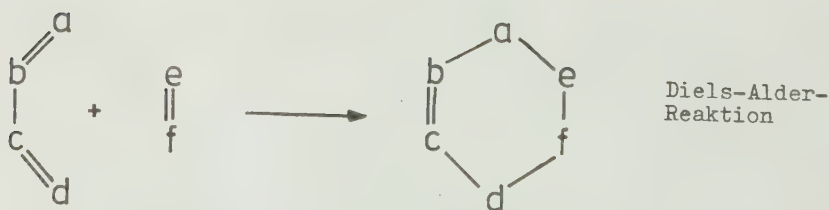
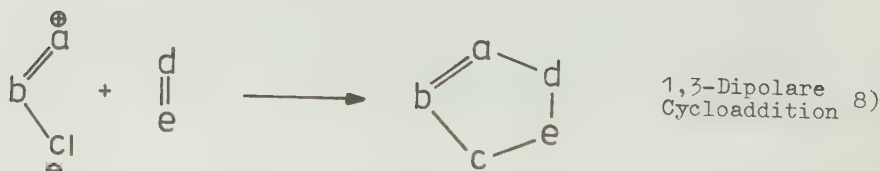
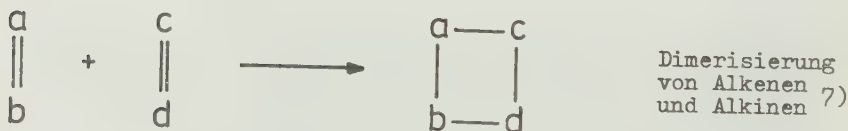
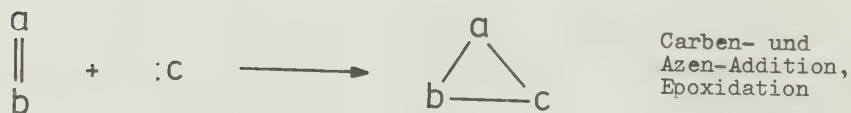


(12)

Zuerst soll ein kurzer Überblick gegeben werden über Möglichkeiten die genannten Grundsysteme zu synthetisieren. Außerdem wird auf die Darstellung von Phosphoniumsalzen sowie die Wittig-Reaktion und ihre Varianten kurz eingegangen, soweit sie für diese Untersuchung von Bedeutung sind. Eine umfassendere Behandlung dieser Stoffgebiete findet sich in entsprechenden Übersichtsartikeln.

2. Überbrückte Systeme durch Cycloaddition

Die einfachste und oft ergiebigste Methode der Synthese von überbrückten Systemen ist die Cycloaddition ⁵⁾, die Verbindungen verschiedener Ringgrößen zugänglich macht. Die folgenden schematischen Beispiele ⁶⁾ erläutern das Grundprinzip.

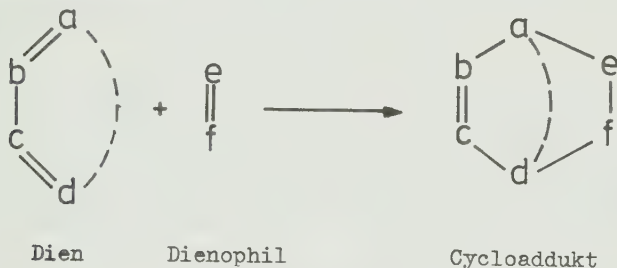


Allen Reaktionen gemeinsam ist die Bildung von zwei neuen σ -Bindungen auf Kosten von π -Bindungen.

Zur Darstellung der bereits genannten überbrückten Systeme (10), (11) und (12) ist also die Umsetzung cyclischer Diene in einer Diels-Alder-Reaktion bzw. ihre Cycloaddition an Allenylkationen geeignet. Deshalb soll nur auf diese beiden Reaktionstypen eingegangen werden.

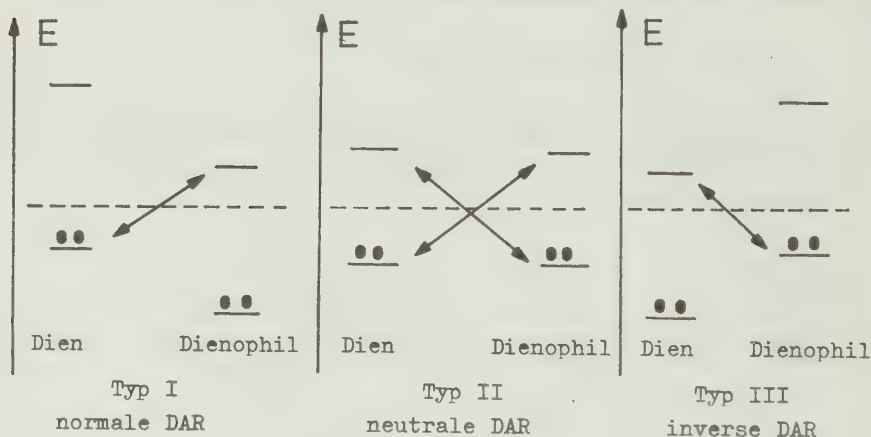
2.1. Diels-Alder-Reaktion (DAR)

Nach dem formalen Schema ¹⁰⁾ einer $[4 + 2]$ -Cycloaddition entsteht aus einem Dien und einem Olefin ein ungesättigtes Sechsringsystem:



Dabei können die Buchstaben sowohl Kohlenstoff- als auch Heteroatome darstellen, das Dienophil kann auch eine Dreifachbindung enthalten. Die bisher zur Verfügung stehenden Daten lassen sich in der Mehrzahl aller Fälle zwanglos mit einem Synchronmechanismus erklären ¹¹⁾. Nach den Woodward-Hoffmann-Regeln ¹²⁾ treten jeweils das HOMO (Dien) mit dem LUMO (Dienophil) bzw. das HOMO (Dienophil) mit dem LUMO (Dien) in Wechselwirkung und bilden zwei neue σ -Bindungen auf Kosten von zwei π -Bindungen. Die aus Gründen der Symmetrieerhaltung erforderliche suprafaciale Annäherung beider Komponenten charakterisiert die DAR als eine thermisch erlaubte $[\pi^4_s + \pi^2_s]$ -Cycloaddition. Eine analoge Erklärung liefert die Theorie des aromatischen bzw. antiaromatischen Übergangszustandes ¹³⁾. Daraus ergibt sich, daß im Addukt die Konfiguration von Dien und Dienophil jeweils unverändert erhalten bleibt (cis-Prinzip) ¹⁴⁾.

Für die qualitative Beschreibung von Reaktivität und Regio-selektivität wurde das Grenzorbital (FMO)-Modell mit Erfolg angewandt ¹⁵⁾. Die Beschränkung auf die für die Reaktivität wichtigsten MO's der Reaktionspartner ermöglicht die Einteilung der DAR in drei Typen ¹⁶⁾.



Typ I: normale DAR

Der Abstand HOMO(Dien) - LUMO(Dienophil) ist kleiner als der Abstand HOMO(Dienophil) - LUMO(Dien) und bestimmt die Reaktivität.

Typ II: neutrale DAR

Beide HOMO - LUMO - Abstände sind gleich. Sie müssen deshalb beide gleichermaßen berücksichtigt werden.

Typ III: inverse DAR

Der Abstand HOMO(Dienophil) - LUMO(Dien) beherrscht die Reaktivität, umgekehrt wie bei Typ I. Man spricht deshalb von der DAR mit inversem Elektronenbedarf.

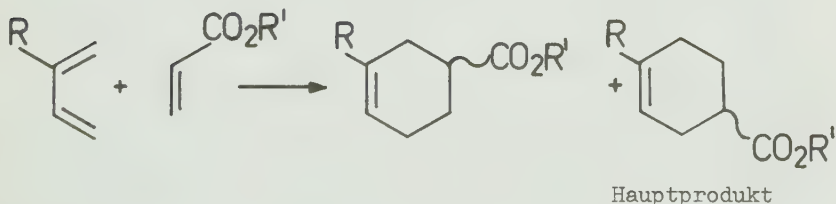
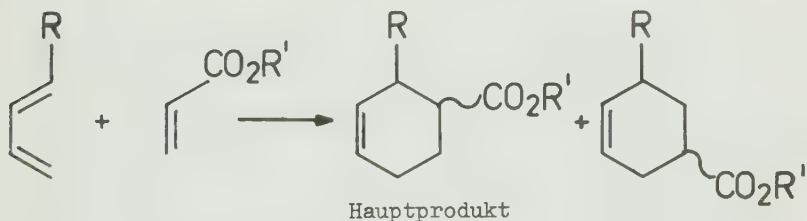
Wenn man die Beeinflussung der Orbitale durch die in der organischen Chemie üblichen Substituenten kennt, wird eine semiquantitative Beschreibung der Reaktivitätsmuster in der DAR möglich.

Bei Typ I bewirken elektronenziehende (Z-) Substituenten ¹⁷⁾ im Dienophil eine Verstärkung der Wechselwirkung zwischen den FMO's und damit eine Reaktionsbeschleunigung. Analoges gilt für elektronenliefernde (X-) Substituenten ¹⁷⁾ im Dienophil.

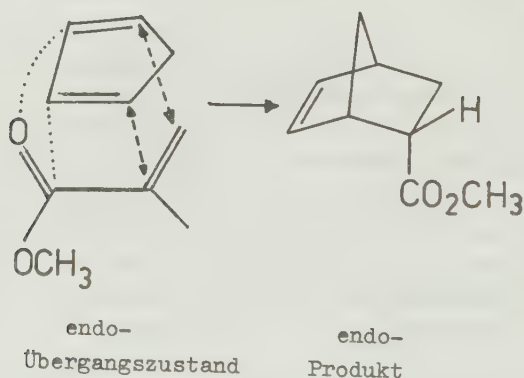
Für Typ II senken Z-Substituenten sowohl HOMO als auch LUMO des Dienophils ab, während X-Substituenten die Energie erhöhen. In beiden Fällen wird die Wechselwirkung verstärkt, d. h. die Reaktivität erhöht.

Typ III verhält sich umgekehrt wie Typ I: die dominierende Wechselwirkung wird z. B. durch X-Substituenten im Dienophil verstärkt und damit die Reaktivität erhöht.

Die beschleunigende Wirkung von Z-Substituenten im Dienophil bzw. X-Substituenten im Dien hatte bereits K. Alder aufgrund präparativer Untersuchungen erkannt. Dieser Befund ging als sogenannte "Alder-Regel" in die Literatur ein ¹⁸⁾. Die ausgeprägte Tendenz zur bevorzugten Bildung bestimmter Regioisomere kann ebenfalls mit dem FMO-Modell begründet werden. Dabei bringt man HOMO(Dien) und LUMO(Dienophil) so miteinander in Wechselwirkung, daß die größeren Grenzorbitalkoeffizienten nebeneinander zu liegen kommen ¹⁹⁾, z. B.:



Bei der DAR cyclischer Diene bieten sich prinzipiell zwei Möglichkeiten der suprafacialen Annäherung an das Dienophil an. Schon K. Alder et al.¹⁴⁾ hatten die bevorzugte Bildung des endo-Isomeren beobachtet ("endo-Regel"). Zur Deutung dieses Phänomens wurden sekundäre Orbitalwechselwirkungen postuliert, d. h. für die normale DAR beschränken sich die HOMO-LUMO-Wechselwirkungen nicht auf die reagierenden Kohlenstoffatome, sondern es werden auch Wechselwirkungen zwischen nicht miteinander verknüpften Atomen berücksichtigt²¹⁾.

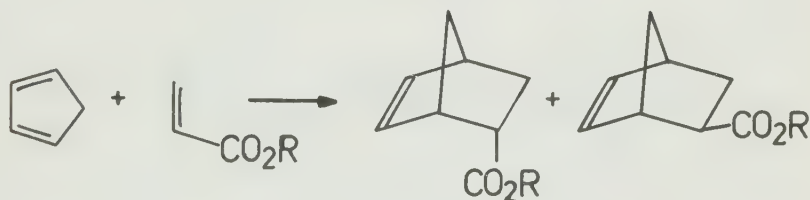


Neben elektronischen sind auch sterische Einflüsse zu beachten. So wird die CH_2 -Klammer in Cyclopentadien als der endo-dirigierende Faktor bei der entsprechenden DAR angesehen²²⁾:



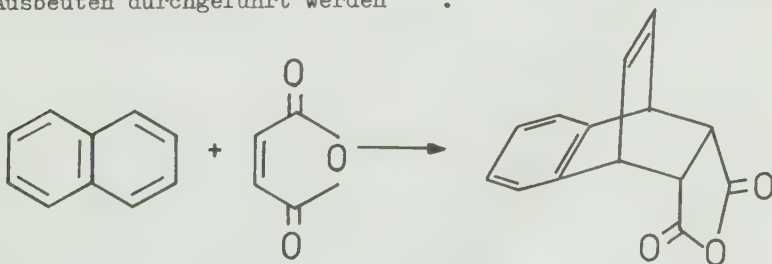
Sterisch anspruchsvolle Substituenten im Dienophil können die Bildung des endo-Übergangszustandes allerdings erheblich beeinträchtigen, sodaß die exo-Anordnung verstärkt gebildet wird ²³⁾.

Durch höhere Reaktivität wird im allgemeinen auch eine höhere Selektivität erreicht. Dies kann durch Katalyse der DAR noch verstärkt werden ²⁴⁾. Die Komplexbildung von Dien oder Dienophil durch Lewis-Säuren wie AlCl_3 , $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, SnCl_4 , TiCl_4 etc. wirkt wie ein stark elektronenziehender Substituent und verändert die energetische Lage und die Struktur der Grenzorbitale ²⁵⁾. Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bewirkt eine vermehrte Bildung des kinetisch kontrollierten Produkts und damit eine Verschiebung des Verhältnisses der Regioisomeren ²⁶⁾, z. B.:



bei 25 °C, ohne Katalysator	76:24
bei - 70 °C, mit 0,1 Mol $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	99: 1

Der Mechanismus der reinen cis-Addition bleibt unverändert. Eine weitere Möglichkeit der Reaktionsbeschleunigung bietet die Durchführung der DAR unter erhöhtem Druck. Dadurch konnten einige Reaktionen überhaupt erst mit befriedigenden Ausbeuten durchgeführt werden ²⁷⁾.

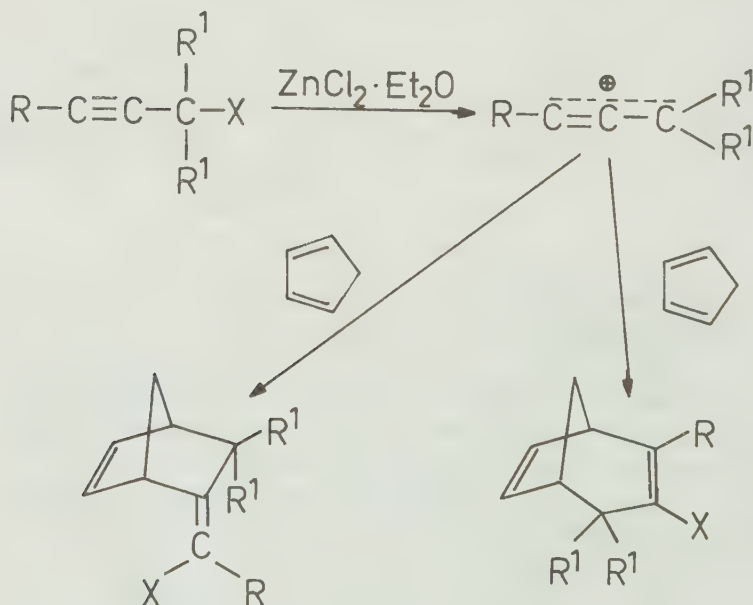


bei Normaldruck	1 %
bei 10000 atm.	78 %

Zur Darstellung der überbrückten Systeme (10) und (11) sind also die cyclischen Diene Cyclopentadien und Cyclohexadien mit geeigneten Dienophilen in einer DAR umzusetzen.

2.2. Dipolare [3 + 4] - Cycloaddition

Das Grundgerüst (12) ist durch eine [3 + 4] - Cycloaddition von Cyclopentadien mit Allenylkationen zugänglich ²⁸⁾. Aus substituierten Propargylhalogeniden wird mit $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ein Allenylkation erzeugt, das je nach Substitution mit Cyclopentadien entweder zu Bicyclo[2.2.1]hepten- oder Bicyclo[3.2.1]octadienderivaten abreagiert ²⁹⁾.

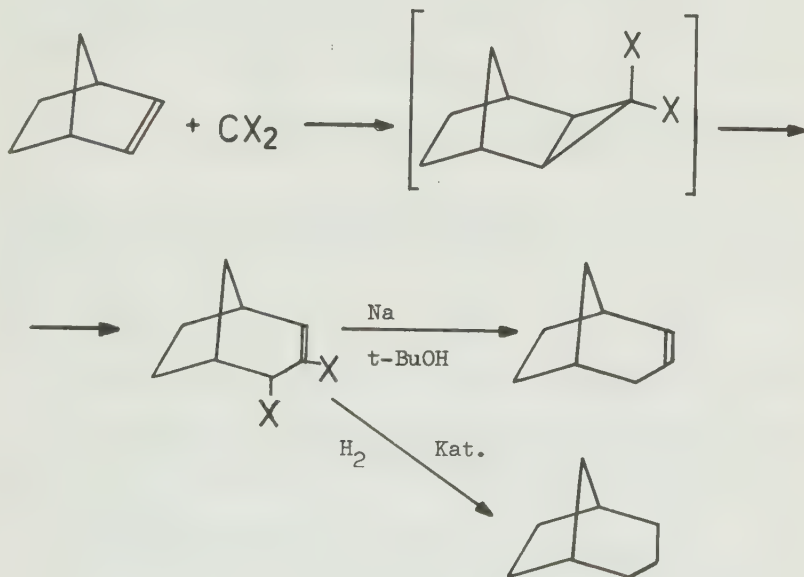


R^1 = Alkyl
R = Aryl

R = R^1 = Alkyl

Hierbei wird sowohl ein synchroner als auch ein zweistufiger Mechanismus diskutiert ²⁹⁾.

Ein anderer Weg zum Bicyclo[3.2.1]octan geht aus von Norbornen. Durch Reaktion mit Carbenen entstehen über Cyclopropanzwischenstufen substituierte Bicyclo[3.2.1]octenderivate ²⁰⁾.



3. Phosphoniumsalze

Das am meisten benutzte Verfahren zur Darstellung von Phosphoniumsalzen ist die Reaktion dreibindiger Phosphorverbindungen mit Alkylhalogeniden.



R = Alkyl, Oalkyl, Aryl

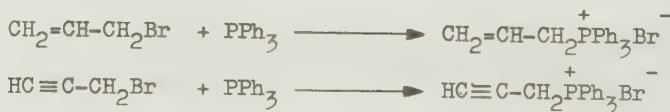
R' = Alkyl, (Aryl)

3.1. Gesättigte Alkylhalogenide

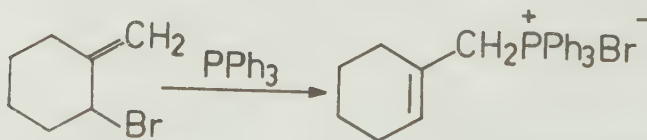
Bei der Verwendung von Alkylhalogeniden (X = Halogen) sind Jodide reaktiver als Bromide, diese reaktiver als Chloride ³⁰⁾. Höhere Alkylhalogenide reagieren meist träge und erfordern erhöhte Temperaturen ³¹⁾. Die Anwendung polarer Lösungsmittel beschleunigt die Reaktion merklich. Zur Alkylierung des Triphenylphosphans ist Chloroform besonders gut geeignet ³²⁾. Die darin löslichen Salze können durch Etherzusatz ausgefällt werden.

3.2. Allylische bzw. propargylische Halogenide

Primäre olefinische Alkylhalogenide liefern mit tertiären Phosphinen in meist glatter Reaktion die erwarteten Salze, z. B.



Sekundäre allylische Halogenverbindungen reagieren mit tertiären Phosphinen vielfach unter Umlagerung ³⁴⁾, z. B.

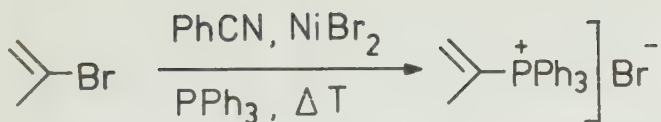


3.3. Vinylische Halogenide

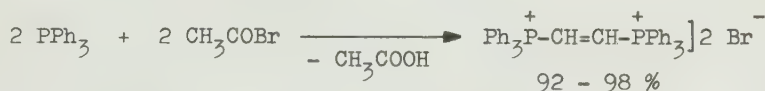
Auch Alkene mit primär gebundenen Halogenatomen in Vinylstellung liefern mit PPh_3 in glatter Reaktion die zu erwartenden Salze ³⁵⁾:



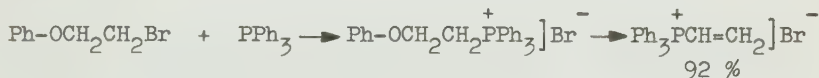
Mit dem weniger reaktiven 2-Brompropen gelingt die Herstellung von Isopropenyltriphenylphosphoniumbromid erst durch Modifizierung der Horner-Reaktion ³⁶⁾:



Ein anderer Weg zu vinylischen Phosphoniumsalzen verläuft über die Reaktion von tertiären Phosphanen mit Säurederivaten ³⁷⁾, z. B.

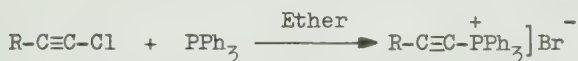


Das bekannte Vinyltriphenylphosphoniumbromid (Schweizer's Reagens) wird durch Reaktion von PPh_3 mit 2-Brom-1-phenoxyethan dargestellt ³⁸⁾:



Die Darstellung von Ethinylphosphoniumsalzen kann auf zwei Wegen erfolgen:

a) direkte Umsetzung der Komponenten ³⁹⁾:

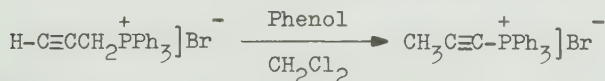


R = H : langsam

R = Cl: unter 20 °C, schnell

R = Ph: bei 20 °C, einige Tage

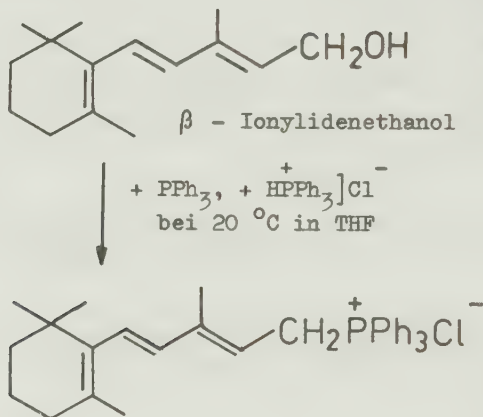
b) Umlagerung von Propargylsalzen ⁴⁰⁾:



3.4. aus Alkoholen

Auch durch Umsetzung von tertiären Phosphanen mit Alkoholen in Gegenwart von Halogenwasserstoffen werden Phosphonium-

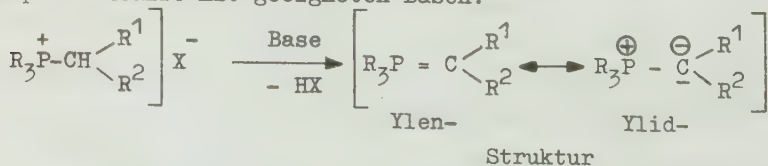
salze erhalten ³³⁾. Hierzu werden die Reaktionspartner entweder in Lösung mit Halogenwasserstoff HX behandelt oder man setzt die Phosphoniumhydrogenhalogenide ein:



Bezüglich weiterer Darstellungsmethoden von Phosphoniumsalzen aus anderen, weniger gebräuchlichen bzw. weniger leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien wird auf die Literatur verwiesen ⁴¹⁾.

4. Phosphor - Ylide

Die wichtigste Herstellungsmethode von Alkylidenphosphoranen ist die Deprotonierung der korrespondierenden Phosphoniumsalze mit geeigneten Basen:



Man unterscheidet zwischen reaktiven, moderierten und stabilen Yliden ⁴²⁾:

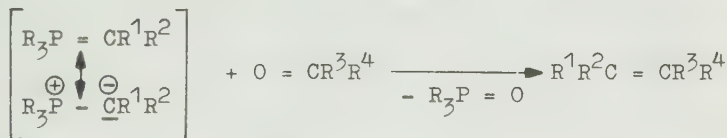
- a) reaktives Ylid: $\text{R}^1 = \text{H, Alkyl}; \text{R}^2 = \text{H, Alkyl}$
- b) moderiertes Ylid: $\text{R}^1 = \text{Halogen, Vinyl, Aryl, Alkynyl}; \text{R}^2 = \text{dito}$
- c) stabiles Ylid: $\text{R}^1 = \text{COR, COOR, CN, CHO.}$

Die Wahl des für die Herstellung der Phosphorane verwendeten Base/Solvens-Systems hängt außer von der Acidität der Protonen im Phosphoniumsalz bzw. der Stabilität der resultierenden Ylide im jeweiligen Lösungsmittel noch von der beabsichtigten Verwendung ab.

Werden zur Deprotonierung lithium- (bzw. magnesium-) organische Basen verwendet, so bilden sich zwangsläufig Ylid-Metallhalogenid-Addukte ⁴³⁾. Diese salzhaltigen Ylid-Lösungen unterscheiden sich in ihrer Reaktivität und bezüglich der Stereochemie der entstehenden Olefine beträchtlich von den sogenannten salzfreien Ylid-Lösungen, die man bei Verwendung von lithium- (bzw. magnesium-)freien Basen (wie NaNH_2 , NaH , K/HMPT , Bis(trimethylsilyl)-amid) erhält ⁴⁴⁾.

5. Wittig-Reaktion

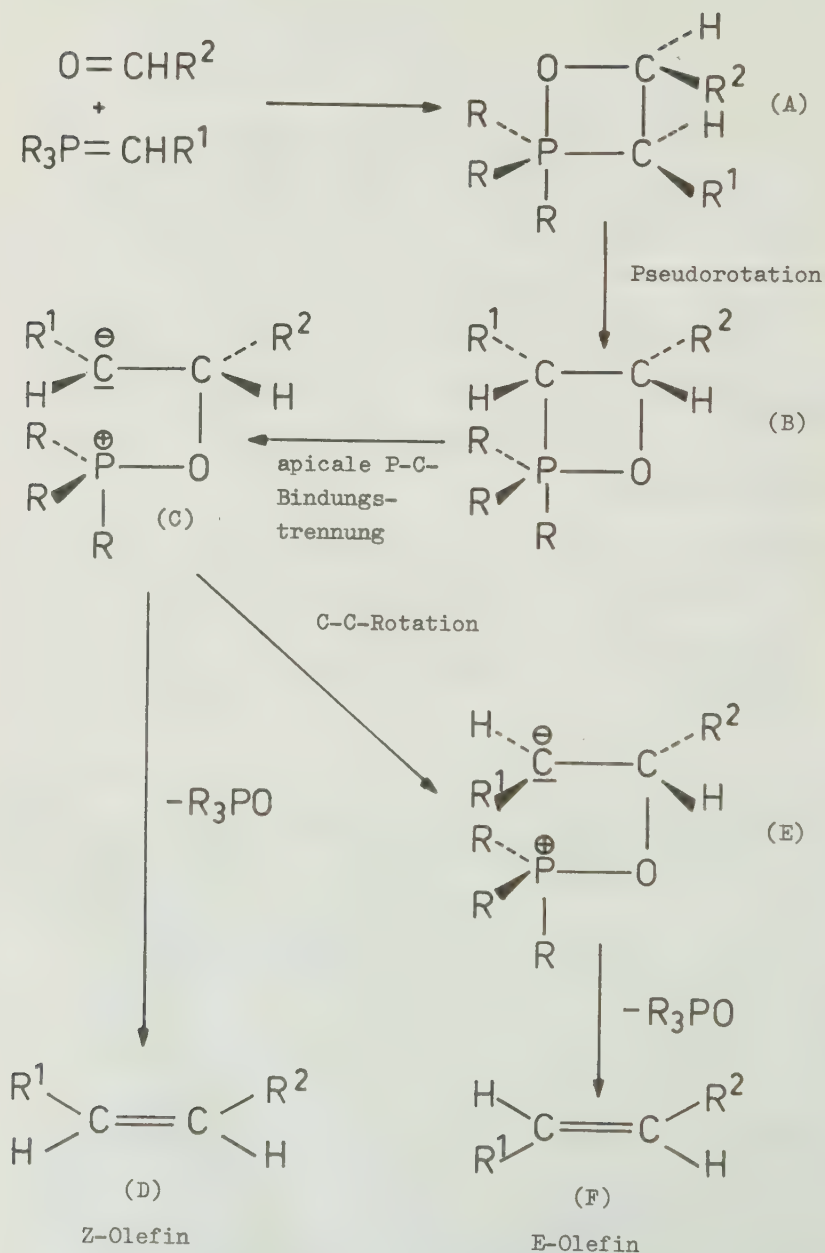
Die Umsetzung eines Alkylidenphosphorans mit einer Carbonylverbindung zu einem Alken bezeichnet man als Wittig-Reaktion ⁴⁵⁾.



Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht in allen Einzelheiten aufgeklärt. Die folgende Darstellung beinhaltet die zur Zeit vorliegenden Erkenntnisse ⁴⁴⁾ (siehe Schema S. 16).

³¹P-Kernresonanzuntersuchungen bei tiefer Temperatur und theoretische Berechnungen zeigten, daß bei der Reaktion von Phosphoranen mit Carbonylverbindungen in einem Einstufenprozess 1,2-Oxaphosphetane (A) als Zwischenstufen gebildet werden. Der Sauerstoff tritt dabei in die apicale Ligandenposition der gebildeten trigonalen Bipyramide mit dem Zentralatom Phosphor ein. Eine Pseudorotation bringt die P-C-Bindung des Ylids in diese Position (B) und begünstigt die Bindungstrennung und damit die Bildung des Betains (C). Dessen Lebensdauer wird von den Substituenten R^2 und R^1 bestimmt. Reaktive Ylide reagieren schnell ab unter Eliminierung von Phosphanoxid $\text{R}_3\text{P}=\text{O}$ und überwiegender Bildung

Mechanismus der Wittig-Reaktion



von Z-Olefinen (D). Stabile Ylide dagegen reagieren langsamer und erlauben eine Rotation um die C-C-Bindung (E), sodaß nach Eliminierung von Phosphanoxid überwiegend E-Olefine (F) gebildet werden. Moderierte Ylide liefern Z- und E-Olefine etwa in gleicher Menge.

Die Beeinflussung des Z/E-Verhältnisses kann durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen vorgenommen werden ^{43c)}.

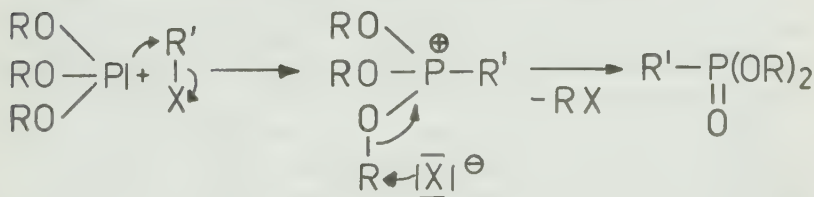
Salzfreie Ylidlösungen und tiefe Temperaturen erhöhen den Anteil an Z-Olefin, salzhaltige Lösungen und höhere Temperaturen ergeben überwiegend E-Olefine.

6. Varianten der Wittig-Reaktion

Hier ist vor allem die sogenannte P-O-aktivierte Wittig-Reaktion (Wittig-Horner-Reaktion ⁴⁷⁾ bzw. Horner-Emmons-Reaktion ⁴⁸⁾) zu nennen, die ebenfalls die Möglichkeit der definierten Einführung einer C,C-Doppelbindung bietet.

Die als Ausgangsmaterialien erforderlichen Phosphonate sind durch die Michaelis-Arbusov-Reaktion ⁴⁹⁾ zugänglich.

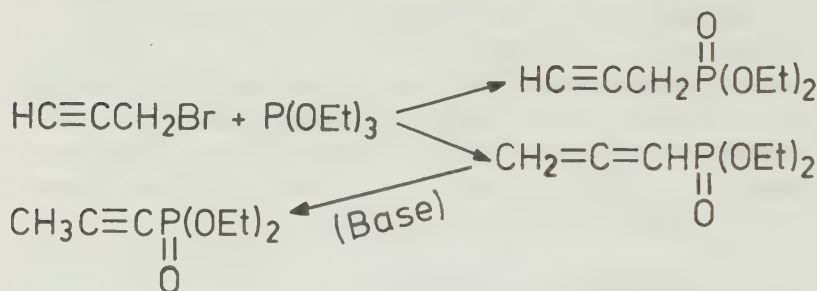
Dabei setzt man ein Alkylhalogenid mit einem Phosphorsäureester um. Der Reaktionsmechanismus wird aufgrund zahlreicher Untersuchungen wie folgt angenommen ⁵⁰⁾:



Die treibende Kraft dieser Reaktion ist der Energiegewinn von ca. 134 - 273 kJ/mol bei der Umwandlung einer P-O-C- in eine O=P-C-Bindung ⁵¹⁾. Die Phosphoniumzwischenstufe kann in einigen Fällen (bei wenig nucleophiler leaving group ⁵²⁾, z. B. X = OTf, oder bei Verwendung von Triarylphosphiten ⁵³⁾) isoliert werden. Die Reaktivität der Phosphite gegenüber Alkylhalogeniden gleicht der Reihenfolge wie bei der Herstellung von Phosphoniumsalzen:



Alkylhalogenide reagieren in einer normalen S_N2 - Reaktion ⁵⁴⁾ zu Alkylphosphonaten; α -Allyl- und Propargylhalogenide liefern überwiegend umgelagerte Produkte ⁵⁵⁾:



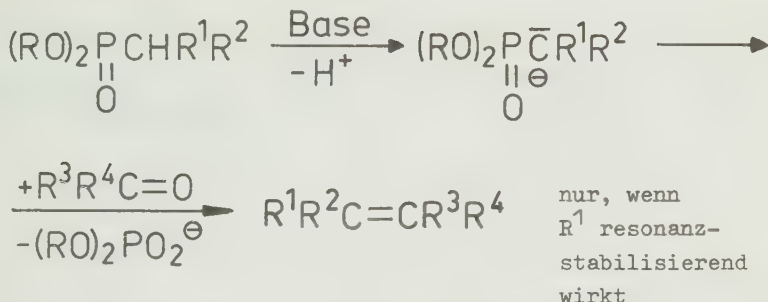
Vinylische Halogenide liefern ebenfalls Phosphonate ⁵⁶⁾:



Die Verwendung der Phosphonate in der P-O-aktivierten Carbonylolefinierung erweist sich gegenüber der normalen Wittig-Reaktion in vielen Fällen als vorteilhafter. So sind Phosphonat-Carbanionen stärker nucleophil ⁴⁸⁾ als die Ylide, d. h. sie reagieren unter milderer Bedingungen mit einer größeren Anzahl von Carbonylverbindungen. Sie sind außerdem weniger empfindlich gegenüber der Art der zu ihrer Herstellung verwendeten Basen. Weiterhin sind sie leichter zugänglich und billiger als die entsprechenden Phosphoniumsalze bzw. -ylide. Bezüglich der Stereochemie erfolgt die Olefinierung fast ausschließlich in Richtung des Z-Isomeren ⁵⁷⁾, sodaß diese Methode eine nützliche stereochemische Ergänzung der normalen Wittig-Reaktion darstellt.

Es ergeben sich jedoch auch wichtige Einschränkungen. So sind nur solche Verbindungen $\text{R}^1\text{-CH-P}(\text{O})(\text{OR})_2$ zur Olefinsynthese brauchbar, bei denen der dem carbanionischen Zentrum benachbarte Kohlenstoff die negative Ladung durch Mesomerie stabilisieren kann ($\text{R}^1 = \text{C}=\text{O}$, CN , COOR , Ph , etc.). Wenn $\text{R}^1 = \text{H}$, Alkyl, o. ä., dann wird zwar ein Carbanion gebildet, aber mit Aldehyden oder Ketonen erhält man keine Olefine ⁵⁸⁾, d. h. eine brauchbare Reaktion kann nur erfolgen, wenn das

dem Phosphor benachbarte C-Atom durch elektronenziehende Gruppen aktiviert ist.



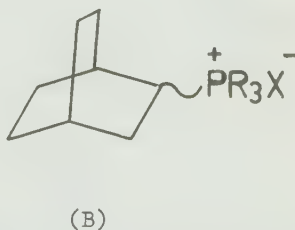
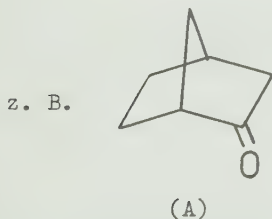
7. Phosphoniumsalze und Wittig-Reaktionen überbrückter Systeme in der Literatur

Um Wittig-Reaktionen mit überbrückten Systemen durchzuführen, gibt es prinzipiell zwei Wege:

- Man setzt eine bicyclische, überbrückte Carbonylverbindung mit einem Ylid um,
- man setzt ein bicyclisches, überbrücktes Ylid mit einer Carbonylverbindung um.

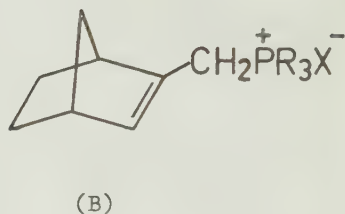
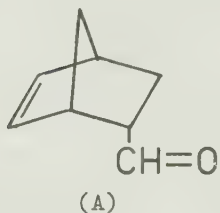
Dabei soll unterschieden werden, an welcher Stelle des überbrückten Systems die reaktiven Zentren (Ylid-Phosphor bzw. Carbonyl-Kohlenstoff) sich befinden:

I) direkt am System

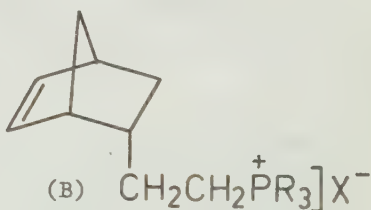
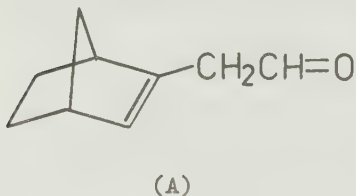


II) zwischen reaktivem Zentrum und überbrücktem System liegt ein C-Atom:

z. B.

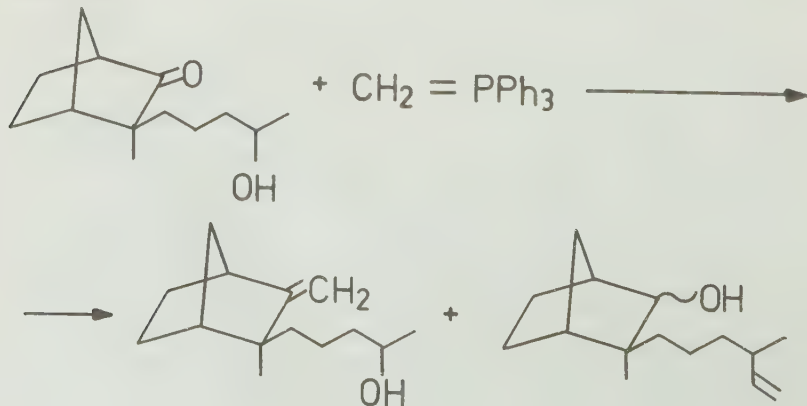


III) zwischen reaktivem Zentrum und überbrücktem System liegen zwei oder mehr C-Atome

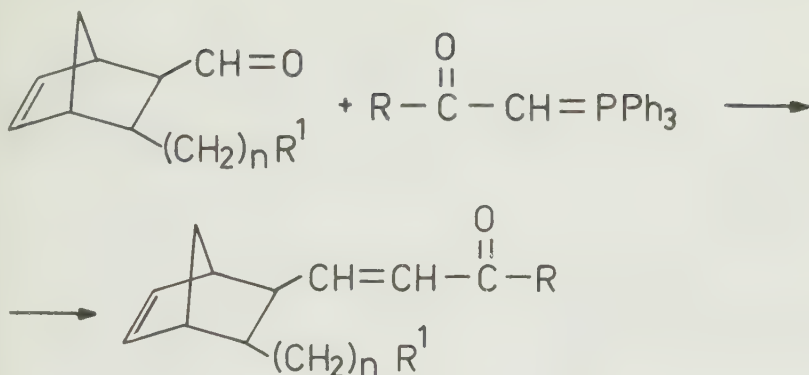


Die Umsetzungen der Klassen IA - IIIA in Wittig-Reaktionen wird in der Literatur noch relativ häufig beschrieben, z. B. bei der Synthese von Terpenoiden, Pheromonen, Prostaglandinen, Retinoiden, etc.:

Lit. 59:



Lit. 60:



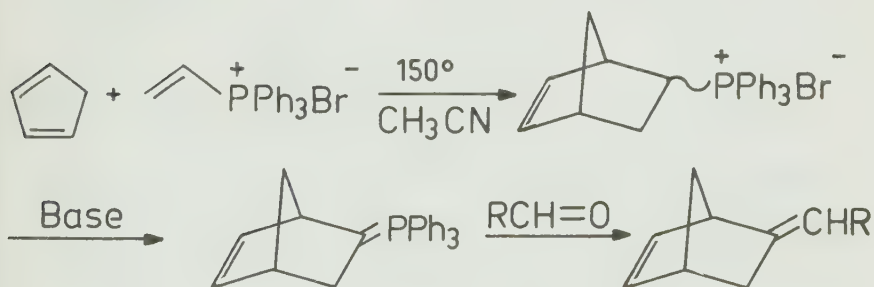
Für die Darstellung von Verbindungen der Klassen IB - IIIB gibt es wiederum zwei Möglichkeiten:

a) cyclisches Dien + olefinische Phosphorverbindung

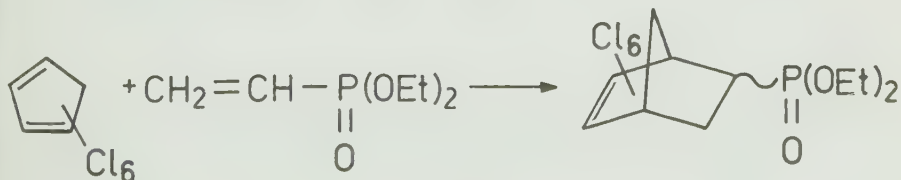
b) überbrücktes Halogenid/Alkohol + PR_3 bzw. $P(OR)_3$

Zum Weg a) wurden v. a. Cycloadditionen mit ungesättigten Phosphoniumsalzen und Phosphonaten beschrieben:

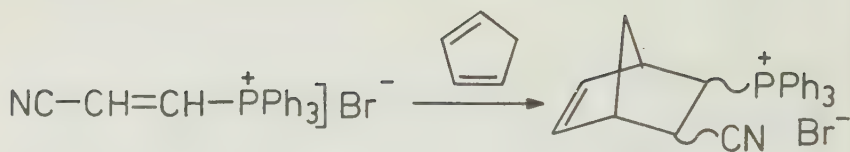
Lit. 61:



Lit. 62:



Lit. 63:

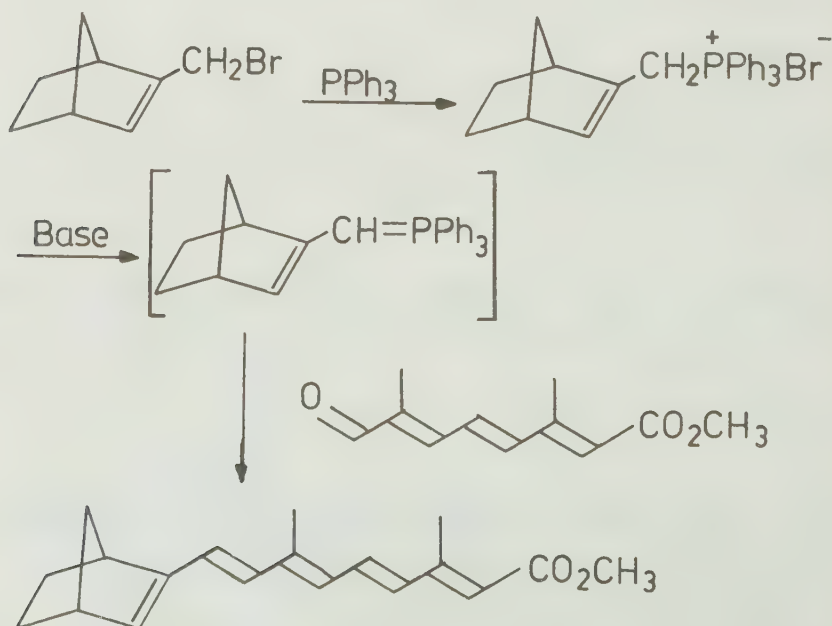


Lit. 64:

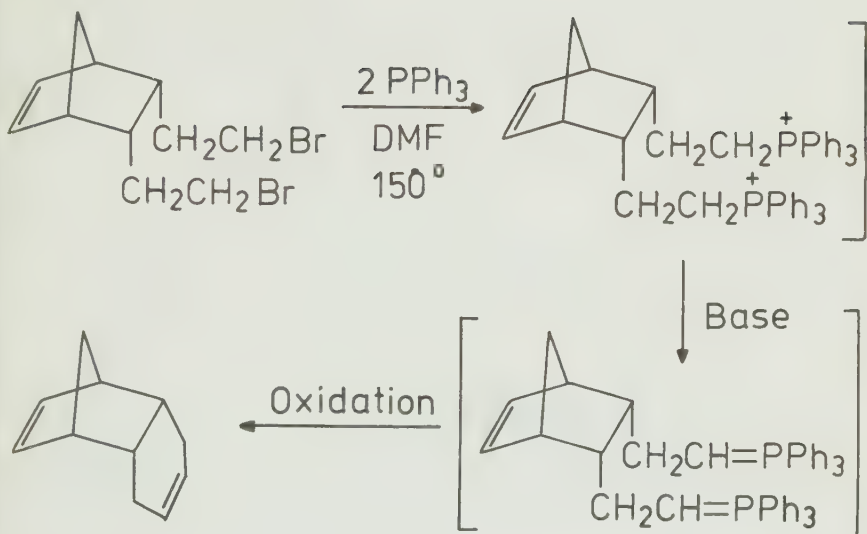


Angaben über Cycloadditionen von homologen Verbindungen mit Allyl- bzw. Homoallylstruktur wurden nicht gefunden. Für Weg b) wurden folgende Beispiele erwähnt:

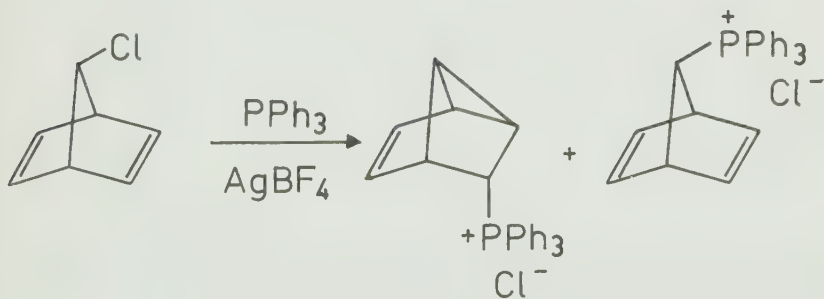
Lit. 65:



Lit. 66:



Lit. 67:



B. E I G E N E A R B E I T E N

Als Fortsetzung der früheren Arbeiten sollte untersucht werden, wie sich dem 2-Brommethyl-5-norbornen ähnliche überbrückte Systeme zu Phosphoniumsalzen bzw. Wittig-Reaktionen umsetzen lassen.

1. Bicyclo[2.2.1]heptanderivate

Es wurde versucht, Verbindungen mit dem Strukturelement endo,exo-Brommethylnorbornen bzw. -norbornan herzustellen und sie zu Phosphoniumsalzen bzw. Phosphonaten umzusetzen.



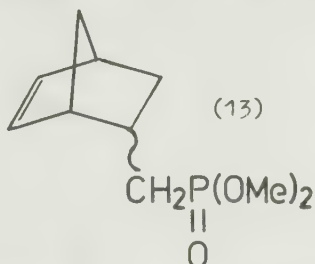
1.1. Substitutionsversuche an 2-Brommethyl-5-norbornen

In Anlehnung an die Umsetzung mit Triphenylphosphan, die zu einem umgelagerten Norbornengerüst geführt hatte, sollte untersucht werden, ob die Substitution mit den nucleophileren Trialkylphosphiten bei schonenderen Bedingungen zu einem nichtumgelagerten Produkt führt.

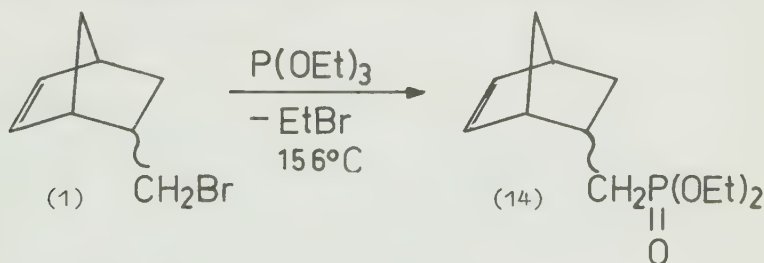
Die Umsetzung von (1) mit Trimethylphosphit lieferte unter den angewandten Bedingungen entweder nur die Ausgangsmaterialien zurück (äquimolare Mengen in siedendem Benzol oder Toluol nach zwei Wochen) oder es entstand das Umlagerungsprodukt Methyltrimethylphosphonat $\text{CH}_3\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$ (mit überschüssigem Trimethylphosphit als Lösungsmittel). Es wurde deshalb versucht die Reaktion im abgeschmolzenen NMR-Glas unter erhöhtem Druck durchzuführen. Bei Raumtemperatur (nach zwei Wochen) sowie bei 150°C (2 Stdn.) bzw. bei 170°C (3 Stdn.) wurde der Fortgang der Reaktion jeweils stündlich anhand der NMR-Spektren verfolgt.

Während sich an den Signalen des 2-Brommethyl-5-norbornens (1) nichts änderte, tauchten bereits nach zwei Stunden bei 150°C zusätzliche Dubletts bei 3,73 ppm und 1,45 ppm auf, die nach

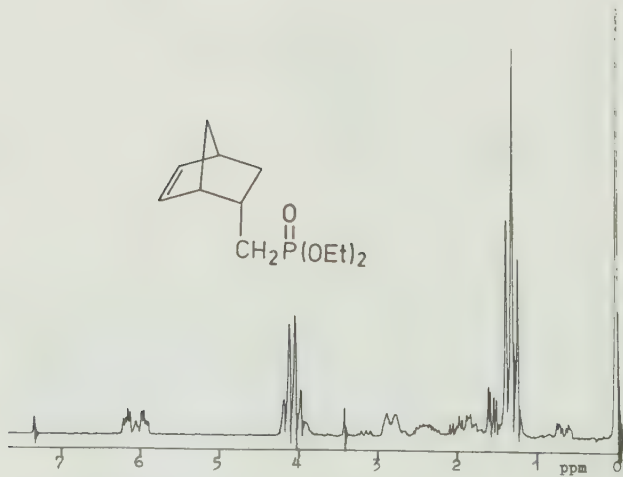
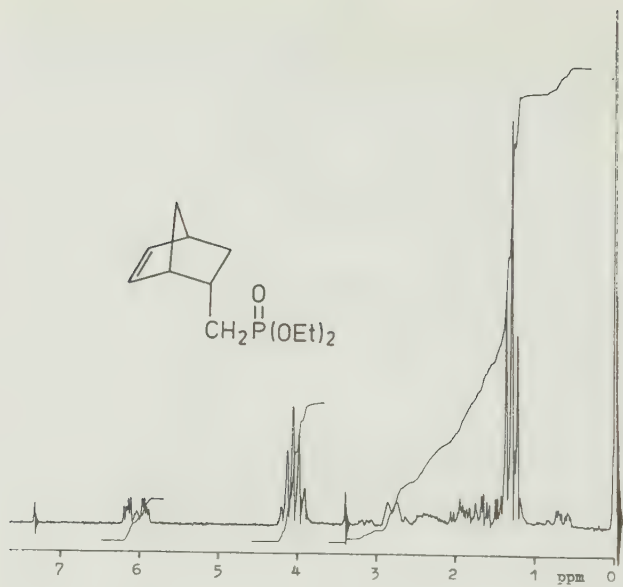
weiteren vier Stunden ihre maximale Intensität erreicht hatten. Das Dublett des Trimethylphosphits bei 3,54 ppm war völlig verschwunden. Das gewünschte Phosphonat (13)



konnte gaschromatographisch nicht nachgewiesen werden. Analoge Versuche wurden durchgeführt mit Triethylphosphit. Durch Kochen von (1) mit einem Überschuß Phosphit ohne Lösungsmittel konnte das gewünschte Phosphonat (14) mit einem nicht umgelagerten Norbornengerüst erhalten werden:



Die präparative Bedeutung dieser Substanz bezüglich der Verwendung in einer Wittig-Horner-Reaktion ist jedoch gering. Sowohl bei Anwendung der üblichen Reaktionsbedingungen ⁴⁶⁾ als auch unter Phasen-Transfer-Katalyse ⁶⁸⁾ konnte kein entsprechendes Olefin aus der Reaktion mit p-Chlorbenzaldehyd isoliert werden ⁵⁸⁾.



^1H -NMR-Spektrum von (14), unten: Phosphor entkoppelt

^1H -NMR-Spektrum von (14):

6,21 - 5,88	ppm:	2 H, H-5, H-6
4,05	ppm:	4 H, OCH_2
2,88	ppm:	1 H, H-1
2,76	ppm:	1 H, H-4
2,37	ppm:	1 H, H-5 _x
2,00	ppm:	1 H, H-6 _x
1,56	ppm:	2 H, P-CH_2
1,32	ppm:	8 H, CH_3 , H-7 _s , H-7 _a
0,66	ppm:	1 H, H-6 _n

IR-Spektrum:

3040 cm^{-1}	C-H-Valenz olefinische Protonen
2950 cm^{-1}	C-H-Valenz aliphatische Protonen
1235 cm^{-1}	P=O-Valenz
1040 cm^{-1}	P-O-Valenz
945 cm^{-1}	
1015 cm^{-1}	C-O-Valenz

Massenspektrum:

Molekülion $m/e = 244$;

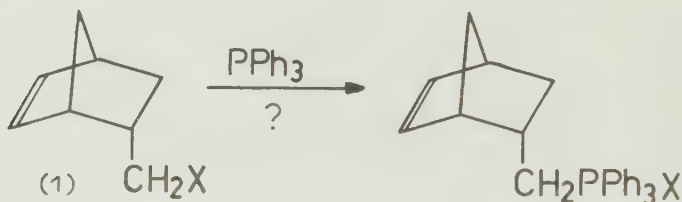
$m/e = 199$ (- 45; OEt); $m/e = 179$ (- 65; C_5H_5 , Retro-Diels-Alder-Reaktion).

^{31}P - NMR-Spektrum: (externer Standard H_3PO_4)

31,85 ppm und 31,36 ppm im Verhältnis 8,6:1 (endo:exo).

1.2. Variation der Abgangsgruppe in (1)

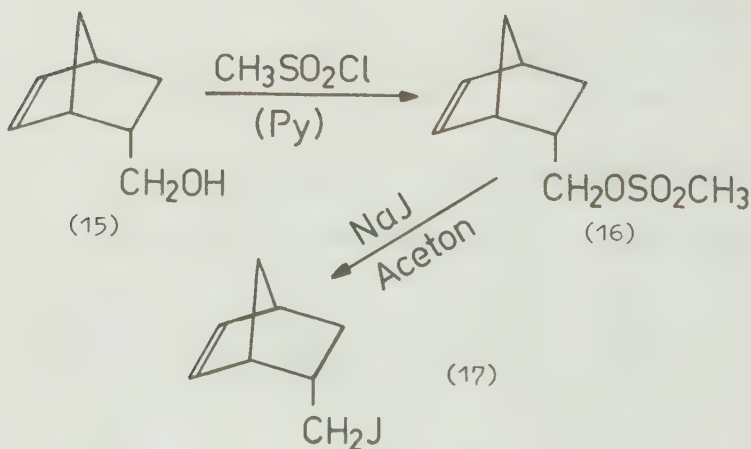
Durch Einführung einer besseren Abgangsgruppe sollte die Substitution durch PPh_3 erleichtert und die Anwendung schonenderer Reaktionsbedingungen ermöglicht werden.



Es wurden folgende Gruppen X untersucht:

1.2.1. X = J

Aus dem Alkohol (15) wurde über das Mesylat (16) das Jodid (17) hergestellt:

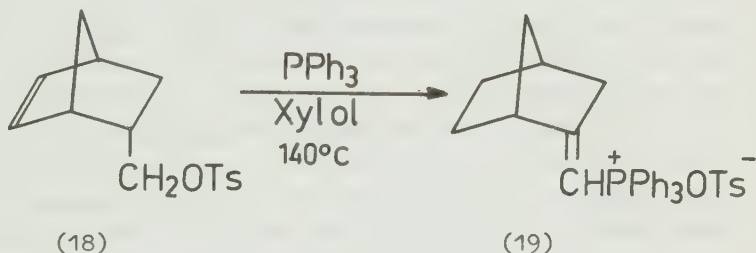


Eine äquimolare Lösung von (17) und Triphenylphosphin in Toluol wurde unter Stickstoff 18 Stdn. gekocht. Es entstand ein brauner Niederschlag, aus dem mit Aceton wenige farblose Kristalle isoliert werden konnten.

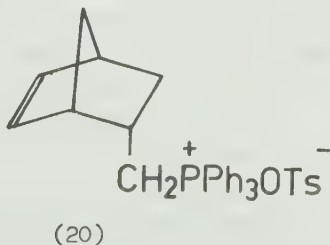
Die spektroskopische Untersuchung dieser Verbindung (NMR, MS) zeigt, daß in ihr kein bicyclisches System enthalten ist (HPPH₃J). Auf eine Wiederholung der Reaktion unter den Bedingungen von Gleichung 1 (Seite 1) wurde verzichtet.

1.2.2. X = Tosylat (p-CH₃-C₆H₄-SO₂)

Das aus dem Alkohol (15) leicht zugängliche Tosylat (18) wurde mit Triphenylphosphin in Xylol unter Rückfluß (48 Stdn.) umgesetzt:



Das erhaltene Salz zeigt im ^1H -NMR-Spektrum die Signale des umgelagerten bicyclischen Systems mit einer exocyclischen Doppelbindung (19). Im Massenspektrum findet man den Basispeak bei $m/e = 369$ (C8H11-PPh3^+) sowie bei $m/e = 474$ ein Ion, das aus einer Retro-Diels-Alder-Reaktion (Abspaltung von C5H6; $m/e = 66$) entstanden ist. Das Produkt der normalen $\text{S}_{\text{N}}2$ - Reaktion (20) konnte nicht nachgewiesen werden.



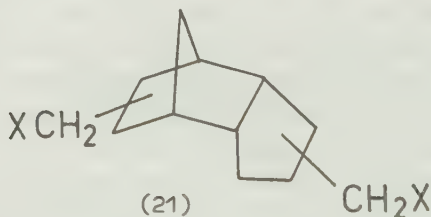
1.2.3. X = Mesylat ($\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-}$)

Das Mesylat (16) wurde in Benzol bei Raumtemperatur sowie in CDCl_3 bei 100°C mit Triphenylphosphan im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Eine Salzbildung erfolgte jedoch nicht.

1.3. Gesättigte Derivate

Im Gegensatz zu den bisher eingesetzten Systemen, die jeweils noch die Doppelbindung zwischen C-5 und C-6 besaßen und dadurch zusätzliche intramolekulare Umlagerungsmöglichkeiten eröffneten, sollte ein vollständig gesättigtes Norbornansystem eher eine normale Substitution mit Triphenylphosphan ergeben.

Als Modellsubstanz wurde das bis-substituierte Tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decan (21) eingesetzt. Es liegt als Isomerengemisch vor und enthält alle sterisch möglichen Substituentenstellungen, also auch die exo-Halogenmethylgruppierung, die aus sterischen Gründen leichter in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ - Reaktion reagieren sollte als der endo-Substituent.



Die präparative Trennung in einzelne Isomere ist nicht möglich, da selbst auf einer 50 m langen Glaskapillare SE 54 die jeweiligen Komponenten mit dem polarsten Substituenten $\text{X} = \text{Cl}$ nicht vollständig getrennt werden. Bei $\text{X} = \text{Br}$ bzw. $\text{X} = \text{J}$ konnten nicht alle vorhandenen Isomeren nachgewiesen werden.

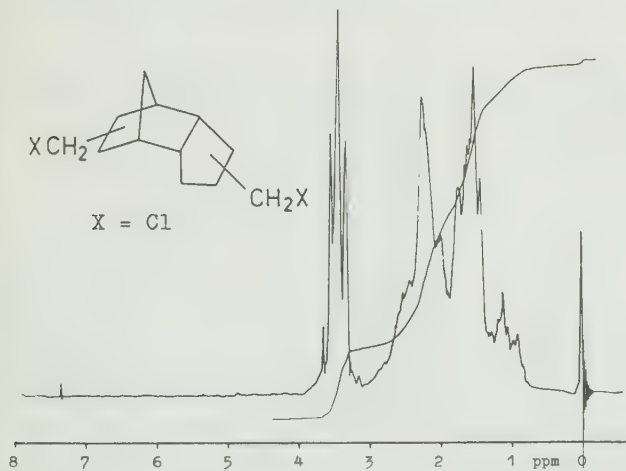
Die Umsetzung mit Triphenylphosphan bzw. Triethylphosphit erfolgte sowohl im Molverhältnis 1:1 als auch mit einem Überschuß der Phosphorverbindung.

1.3.1. X = Cl

Die Umsetzung mit Triethylphosphit lieferte selbst nach 7-tägigem Kochen in überschüssigem Phosphit nur die unveränderten Ausgangsmaterialien zurück.

Mit $P(C_6H_5)_3$ wurden Umsetzungen mit und ohne Lösungsmittel durchgeführt. Dabei erfolgte in Lösung keine Reaktion (Benzol/39 Stdn.; Toluol/100 Stdn.; Acetonitril/5 Tage). Auch nach dem Erhitzen im Autoklaven konnte kein Salz isoliert werden (Toluol/180 °C/15 Stdn.).

Lediglich das Erhitzen der beiden Komponenten ohne Lösungsmittel mit dem Bunsenbrenner lieferte in der Schmelze farblose Kristalle, die im 1H -NMR-Spektrum jedoch nur Signale im Bereich der Aromaten, aber keine dem tricyclischen System zuzuordnenden aliphatischen Absorptionen zeigten, sodaß keine Reaktion im gewünschten Sinn erfolgte.



1H -NMR-Spektrum von (21, X = Cl) in $CDCl_3$

3,42 ppm: m, CH_2Cl (4 H)

2,67 - 0,7 ppm: m, aliphatische H (14 H)

IR-Spektrum

1285 cm^{-1} : CH_2Cl wagging-Schwingung

715 cm^{-1} : C-Cl-Valenzschwingung

Massenspektrum:

m/e = 232 (Molekülion, Isotopencluster für 2 Chlor)

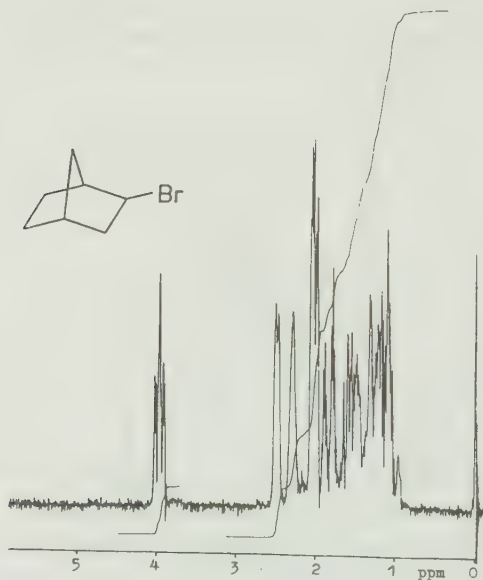
m/e = 183 ($-CH_2Cl$, Isotopencluster für 1 Chlor)

1.3.2. X = J

Mit dem Jodid (21; X = J) wurden analoge Versuche durchgeführt (Benzol/80 °C/24 Stdn.; Toluol/111 °C/3 Stdn.; Benzol/200 °C/15 Stdn.). Es konnte jedoch in keinem Fall das gewünschte Salz isoliert werden.

1.3.3. exo-Norbornylbromid (22)

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Verbindungen, die jeweils einen Halogenmethyl-Substituenten am überbrückten System trugen, sollte mit dem exo-Norbornylbromid (22) eine Verbindung eingesetzt werden, deren Halogen direkt am Ringsystem sitzt.



¹H-NMR-Spektrum von (22) in CDCl₃

3,97 ppm: m, H-2_n (1 H)

2,5 - 0,97 ppm: m, aliphatische Gerüstprotonen (10 H)

Die Umsetzung mit $P(C_6H_5)_3$ wurde in Lösung ($CHCl_3/60^\circ C/6$ Stdn.) sowie ohne Lösungsmittel ($172^\circ C/8$ Stdn.) vorgenommen. Es konnte jedoch in keinem Fall ein Phosphoniumsalz isoliert werden. Die Ausgangsmaterialien wurden unverändert zurückgewonnen.

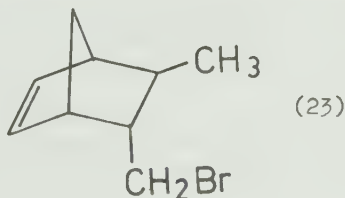
Zur Darstellung des gewünschten Salzes bleibt in diesem Fall der Weg über eine Diels-Alder-Reaktion aus Cyclopentadien und Vinyltriphenylphosphoniumbromid ⁶¹⁾.

1.4. Substituierte Derivate

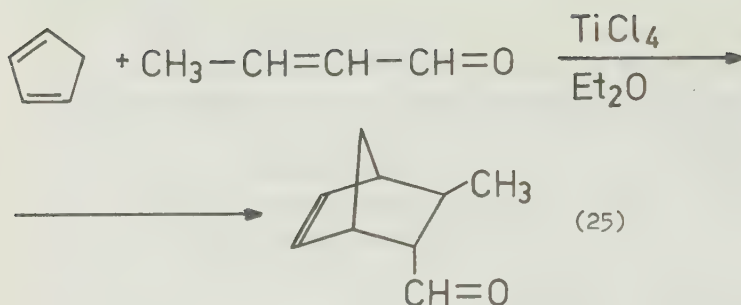
Durch Einführung von einem oder mehreren Substituenten sollten einerseits die NMR-Spektren vereinfacht, andererseits die Umlagerung von (1) mechanistisch näher untersucht werden.

Dazu wurden die folgenden Ausgangsverbindungen hergestellt und mit $P(C_6H_5)_3$ umgesetzt.

1.4.1. 2-Brommethyl-3-methyl-5-norbornen (23)

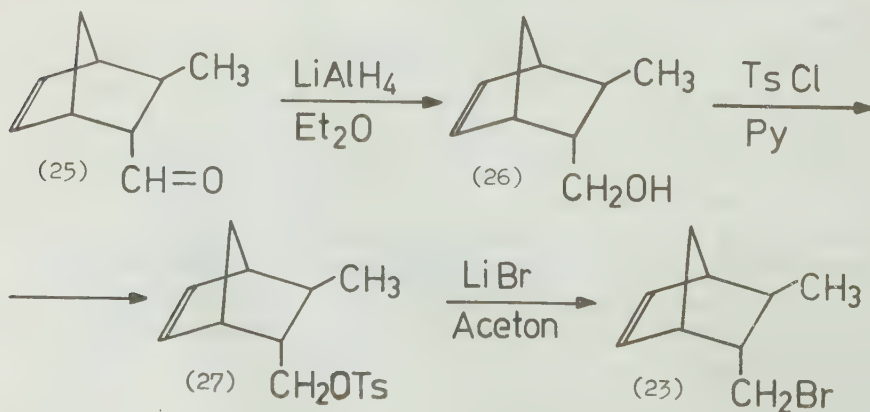


Die einfachste Synthese von (23) wäre eine Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit (E)-1-Brom-2-buten (24). Dieses ist jedoch ein relativ elektronenreiches Dienophil und erfordert deshalb eine Durchführung der Reaktion unter erhöhter Temperatur im Druckrohr (vgl. Allylbromid + Cyclopentadien: $180^\circ C/8$ Stdn. ⁶⁹⁾). Da sich (24) bereits ab $100^\circ C$ in das thermodynamisch stabilere 1-Brom-1-buten umlagert, kann die Verbindung (23) nicht durch eine Diels-Alder-Reaktion der beiden genannten Komponenten dargestellt werden. Man geht deshalb aus von trans-Crotonaldehyd, der unter Lewis-Säure-Katalyse ($TiCl_4$) an Cyclopentadien zu (25) addiert wird:

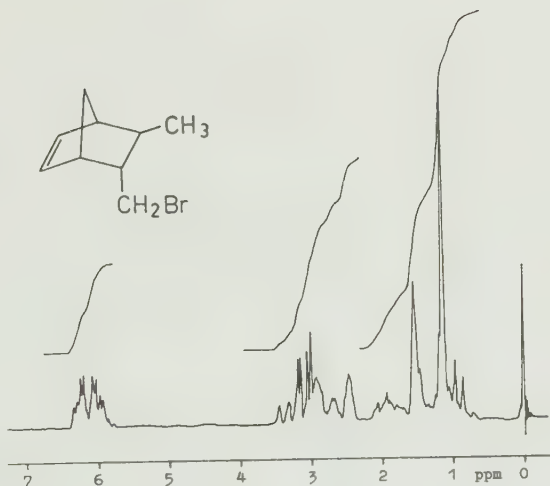


Die Verwendung von TiCl_4 als Katalysator bewirkt neben der Beschleunigung der Reaktion außerdem die bevorzugte Bildung des endo-2-Formyl-exo-3-methyl-5-norbornens (25) (nach gaschromatographischer Analyse endo:exo = 89:11). (Die Reaktion ohne TiCl_4 verläuft so langsam, daß als Nebenprodukt viel dimeres Cyclopentadien entsteht. Wegen des sehr ähnlichen Siedepunktes wird eine verlustreiche Trennung über das Bisulfitaddukt des Aldehyds erforderlich.)

Nach der Reduktion des Aldehyds (25) mit LiAlH_4 zum Alkohol (26) erfolgt die Umsetzung mit TsCl zum Tosylat (27). Die Finkelstein-Reaktion mit LiBr in Aceton erfordert wegen der sterisch ungünstigen endo-Position der Tosylatgruppe zur vollständigen Umwandlung längeres Erhitzen, sodaß jeweils etwas Aldehyd (25) mit entsteht. Dieser kann durch Chromatographie an Aluminiumoxid (neutral/Aktivität I, Woelm) mit CCl_4 als Laufmittel leicht abgetrennt werden und man erhält (23).



^1H -NMR-Spektrum von (25)



6,3 - 5,9 ppm: m, H-5, H-6 (2 H)

3,5 - 2,5 ppm: m, CH_2Br , H-1, H-4 (4 H)

2,1 - 0,8 ppm: m, H-2_x, CH_3 , H-7_s, H-7_a, H-3_n (7 H)

IR-Spektrum:

3050 cm^{-1} : C-H-Valenzschwingung olefinische Protonen

2950 cm^{-1} : C-H-Valenzschwingung aliphatische Protonen

2860 cm^{-1} :

1460 cm^{-1} : CH_2 -Deformationsschwingung

1380 cm^{-1} : CH_3 -Deformationsschwingung

710 cm^{-1} : out-of-plane-Schwingung der cis-Doppelbindung

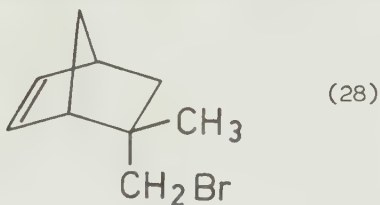
Die Umsetzung mit $P(C_6H_5)_3$ in siedendem Diglyme (164 °C/16 Std.) lieferte farblose, acetun unlösliche Kristalle, die mittels Säulenchromatographie in fünf Fraktionen getrennt werden konnten. In den jeweiligen 1H -NMR-Spektren waren jedoch die charakteristischen Olefinsignale des bicyclischen Systems (23) nicht mehr enthalten. Außerdem fehlte der ebenfalls typische aliphatische Signalbereich. Die gewünschte Substitution durch Triphenylphosphin war weder in einer normalen S_N2 - Reaktion noch zu einem umgelagerten Produkt verlaufen.

Eine weitere Umsetzung von (23) mit $P(C_6H_5)_3$ wurde in Toluol (160 °C/Druckrohr/22 Std.) versucht. Es wurde ein zähflüssiges Öl erhalten, aus dem gelbliche Kristalle isoliert werden konnten. Im 1H -NMR-Spektrum waren jedoch nur aromatische Signale zu sehen ($HP(C_6H_5)_3Br$), sodaß die gewünschte Substitution ebenfalls nicht erfolgt war.

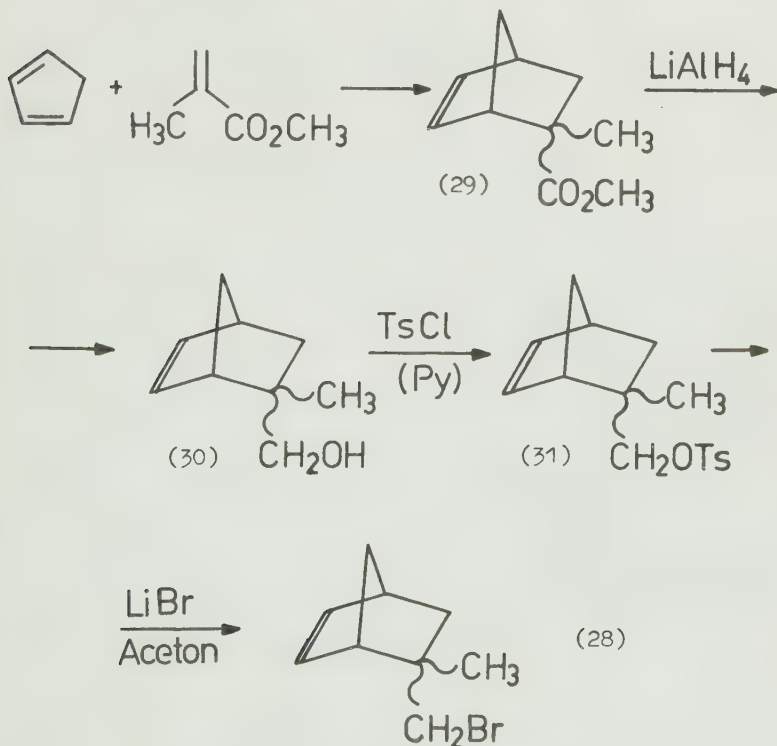
Die Umsetzung von (23) mit Triphenylphosphin ohne Lösungsmittel unter Stickstoff in einem weiten Reagensglas durch Erhitzen über einem Bunsenbrenner bis zur Trübung der Schmelze lieferte nach der Aufarbeitung ein Salzgemisch. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben den intensiven Signalen der Phenylgruppen eine Vielzahl von kleinen Peaks, die über den gesamten Bereich zwischen TMS und den Aromaten verteilt sind und nicht zugeordnet werden können.

Aufgrund der spektroskopischen Daten kann eine normale S_N2 - Reaktion mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Da offensichtlich ein Gemisch aus Umlagerungs- bzw. Zersetzungsprodukten entstand, ist die Umsetzung von (23) mit Triphenylphosphin präparativ nicht interessant.

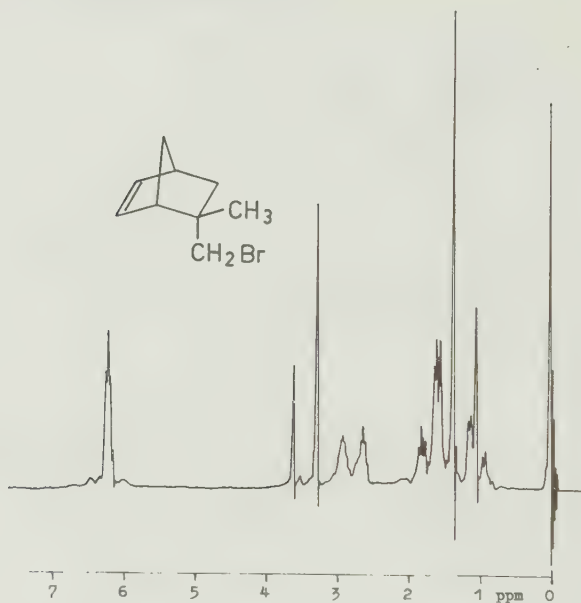
1.4.2. 2-Methyl-2-bromomethyl-5-norbornen (28)



Aus den gleichen Gründen, wie unter (1.4.1.) dargelegt, wurde bei der Herstellung der Verbindung (28) der Weg über den Ester (29), den Alkohol (30) und das Tosylat (31) zum Bromid (28) gewählt:



Das ^1H -NMR-Spektrum des entstehenden exo,endo-Gemisches ist nachstehend abgebildet.



- 6,23 ppm: m, H-5, H-6
- 3,57 ppm: s, x- CH_2Br (2 H)
- 3,23 ppm: s, n- CH_2Br
- 2,90 ppm: m, H-1
- 2,60 ppm: m, H-4
- 1,77 ppm: m, H-3_x
- 1,58 ppm: m, H-3_n, H-7_a
- 1,35 ppm: s, x- CH_3
- 1,13 ppm: m, H-7_s
- 1,00 ppm: s, n- CH_3
- 0,93 ppm: m, H-3_n

Die Trennung in die einzelnen Isomeren wurde mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie versucht. Es konnte jedoch nur eine geringfügige Anreicherung beider Komponenten erreicht werden, sodaß die Umsetzung mit Triphenylphosphan mit dem ursprünglichen Gemisch vorgenommen wurde.

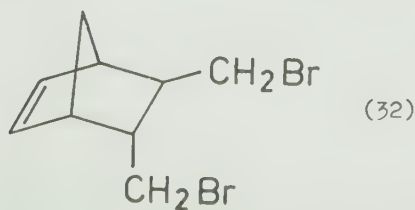
Die Reaktionsversuche in Benzol (170°C /Autoklav/30 Stdn.; 190°C /Autoklav/18 Stdn.) bzw. in Toluol (160°C /Druckrohr/40 Stdn.) lieferten geringe Mengen von etherunlöslichen Kristallen, deren jeweilige NMR-Spektren jedoch keine Hinweise auf die gewünschten Phosphoniumsalze enthielten. Da bei den angewandten Temperaturen bereits verstärkt Polymerisation eintrat, wurde auf die Umsetzung ohne Lösungsmittel verzichtet.

Offensichtlich verhindert der große Raumbedarf der benachbarten Methylgruppe den Zutritt des Triphenylphosphans völlig.

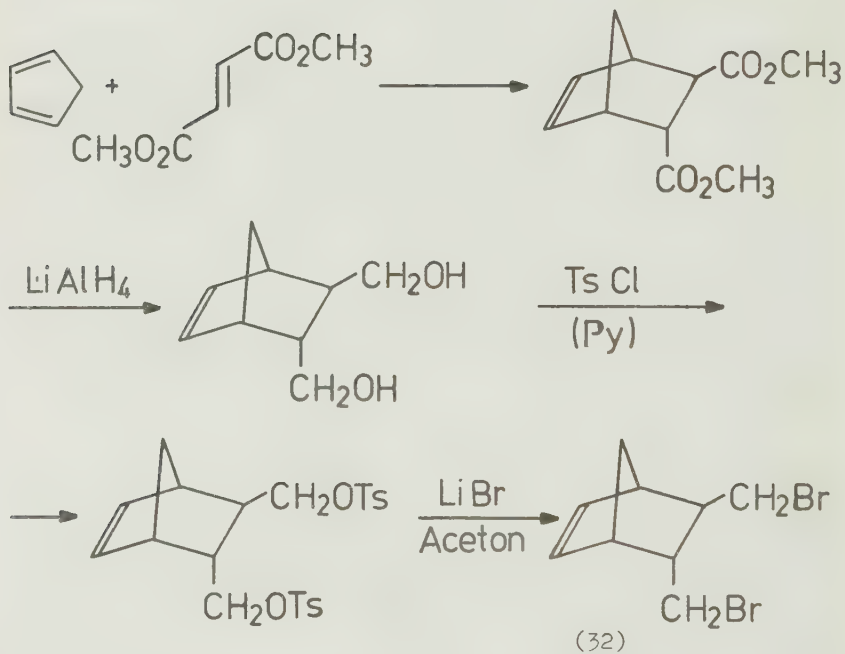
1.4.3. 2,3-Bis(brommethyl)-5-norbornen (32)

Auch bei dieser Verbindung ist die Synthese auf direktem Weg über die Diels-Alder-Reaktion aus Cyclopentadien und 1,4-Dibrom-2-buten nicht möglich (Begründung siehe 1.4.1.). Die Darstellung erfolgte analog wie in den bisherigen Fällen (siehe nächste Seite).

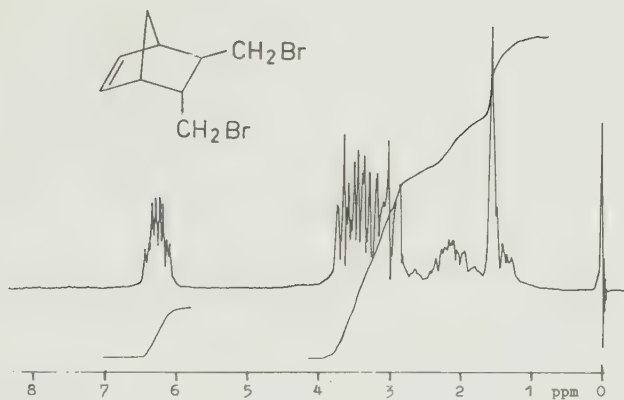
Die Verbindung (32) entsteht als stereochemisch einheitliche Substanz, die im gleichen Molekül sowohl die bisher bereits untersuchte endo-Brommethylgruppierung als auch die präparativ schwerer zugängliche exo-Orientierung dieses Substituenten enthält. Bereits in früheren Arbeiten war vermutet worden, daß die exo-Gruppierung wegen der etwas geringeren sterischen Hinderung leichter mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ reagieren sollte als die endo-Position ²⁾.



Darstellung von endo-2-exo-3-Bisbrommethyl-5-norbornen (32)



^1H -NMR-Spektrum von (32)



6,37 - 6,03 ppm: m, H-5, H-6 (2 H)

3,70 - 2,83 ppm: m, CH_2Br , H-1, H-4 (6 H)

2,40 - 1,67 ppm: m, H-2_x (1 H)

1,53 ppm: m, H-7_s, H-7_a (2 H)

1,33 ppm: m, H-3_n (1 H)

Massenspektrum:

$m/e = 278$: Molekülion mit Isotopencluster für 2 Brom

199: $-\text{Br}$ (79), mit Isotopencluster für 1 Brom

119: $-\text{HBr}$ (80),

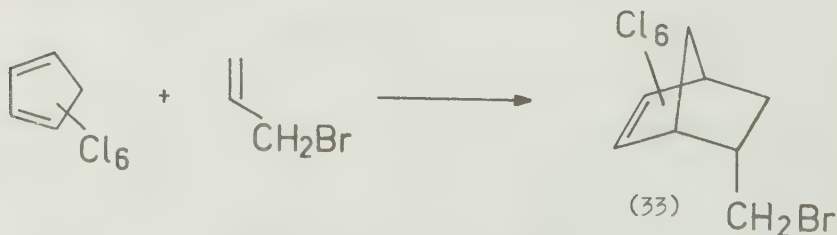
66: C_5H_6^+ , Retro-Diels-Alder-Zerfall

In einer ersten Umsetzung wurden äquimolare Mengen (32) und $P(C_6H_5)_3$ in Toluol im Druckrohr erhitzt ($180^\circ C/24$ Std.). Da offensichtlich keine Reaktion erfolgte (klare, schwach gelbliche Lösung), wurden in einem zweiten Versuch die beiden Komponenten ohne Lösungsmittel unter Stickstoff über dem Bunsenbrenner bis zum schwachen Sieden erhitzt (ca. $370^\circ C$). Nachdem die klare Schmelze sich leicht orangerot verfärbt hatte, erfolgte eine plötzliche Dunkelfärbung sowie eine heftige Zersetzung mit Verkohlungen unter Austritt von weißen Nebeln.

Die erforderliche Reaktionstemperatur liegt anscheinend so hoch, daß vorher entweder Zersetzung bzw. Retro-Diels-Alder-Reaktion oder Polymerisation erfolgt. Die Phosphoniumsalzbildung auf dem Weg der Substitution gelingt bei (32) wegen der Häufung raumerfüllender Substituenten nicht.

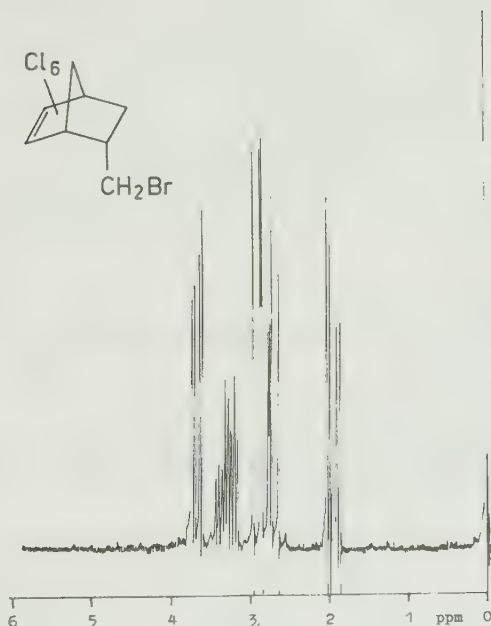
1.4.4. 2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlor-5-norbornen (33)

Die Darstellung von (33) gelingt auf direktem Weg aus Allylbromid und Hexachlorcyclopentadien in einer inversen Diels-Alder-Reaktion ⁷⁰⁾.



Durch die Einführung von 6 Chloratomen anstelle von Wasserstoff wird das 1H -NMR-Spektrum der Verbindung (33) im Vergleich zu (1a) stark vereinfacht. Nachteilig ist allerdings das fehlende Olefinsignal, sodaß keine vergleichbare Sonde als Maß für den Reaktionsfortschritt zur Verfügung steht wie dies bei Gleichung (1) (S. 1) der Fall war ⁴⁾.

^1H -NMR-Spektrum von (33) in CDCl_3



3,60 ppm: m, CH_2Br , A-Teil von ABX-System mit $\text{H}-2_{\text{x}}$ (1 H)
 3,42 - 3,15 ppm: m, $\text{H}-2_{\text{x}}$ (1 H)
 2,82 - 2,61 ppm: m, CH_2Br , B-Teil von ABX-System mit $\text{H}-2_{\text{x}}$,
 $\text{H}-3_{\text{x}}$, C-Teil von CDX-System mit $\text{H}-2_{\text{x}}$ (2 H)
 1,92 ppm: m, $\text{H}-3_{\text{n}}$, D-Teil von CDX-System mit $\text{H}-2_{\text{x}}$ (1 H)

Massenspektrum:

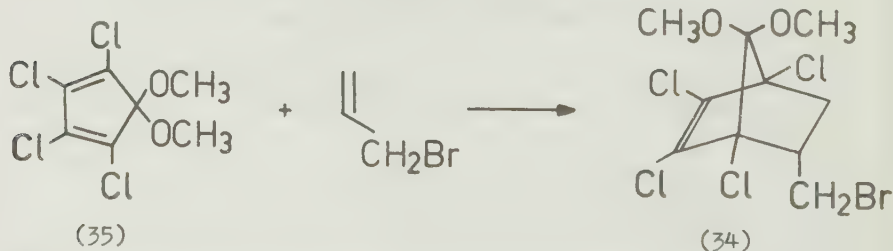
$m/e = 390$: Molekülion mit Isotopencluster für Cl_6Br
 355: - 35 (Cl); mit Isotopencluster für Cl_5Br
 275: - 80 (HBr); mit Isotopencluster für Cl_5

Die Umsetzung mit $P(C_6H_5)_3$ erfolgte sowohl im abgeschmolzenen NMR-Gläschen ($CDCl_3/160^\circ C/2$ Stdn.; $180^\circ C/1$ Stde) als auch ohne Lösungsmittel in der Schmelze ($180^\circ C/3$ Stdn.). Außer der Abscheidung von schwarzen, polymeren Flocken erfolgte keine Bildung von Salzen.

Dies deckt sich mit den Angaben in der Literatur ⁷⁰⁾. Bei Umsetzungen von (33) mit Aminen, z. B. $Me_2NC_6H_5$, war beobachtet worden, daß weder die Chloratome des bicyclischen Gerüsts noch das Bromatom der Seitenkette substituiert werden können.

1.4.5. 2-Brommethyl-1,4,5,6-tetrachlor-7,7-dimethoxy-
-5-norbornen (34)

Die Synthese dieser Verbindung gelingt durch Reaktion von Allylbromid mit Tetrachlordimethoxycyclopentadien (35) ⁷¹⁾ einer inversen Diels-Alder-Reaktion.



Das 1H -NMR-Spektrum entspricht dem der Verbindung (33), wobei die Signale der CH_2Br -Gruppe von den beiden Singulets der OCH_3 -Gruppen überlagert werden.

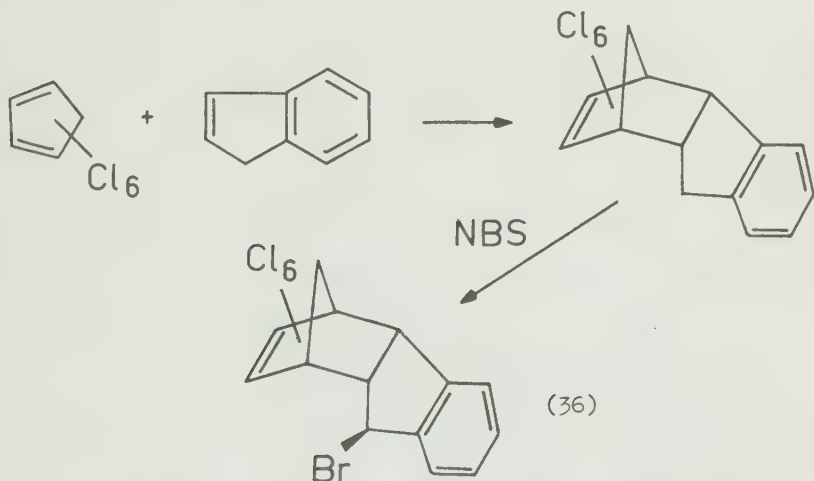
Die Umsetzungen mit $P(OMe)_3$ (Toluol/ $111^\circ C/24$ Stdn.) sowie mit $P(OEt)_3$ (Xylol/ $145^\circ C/6$ Tage) lieferten nach der Aufarbeitung jeweils die Ausgangsmaterialien zurück.

Auch mit $P(C_6H_5)_3$ (DMF/ $153^\circ C/16$ Stdn.; $CHCl_3/175^\circ C$, Druckrohr/ 4 Stdn.) konnte kein Phosphoniumsalz des bicyclischen Systems erhalten werden.

Ein dritter Versuch (Toluol/ $160^\circ C$, Autoklav/ 12 Stdn.) lieferte etherunlösliche Kristalle, deren 1H -NMR-Spektrum lediglich Aromatensignale ($7,78$ ppm) sowie ein Dublett bei $3,2$ ppm aufweist (CH_3PPh_3Br).

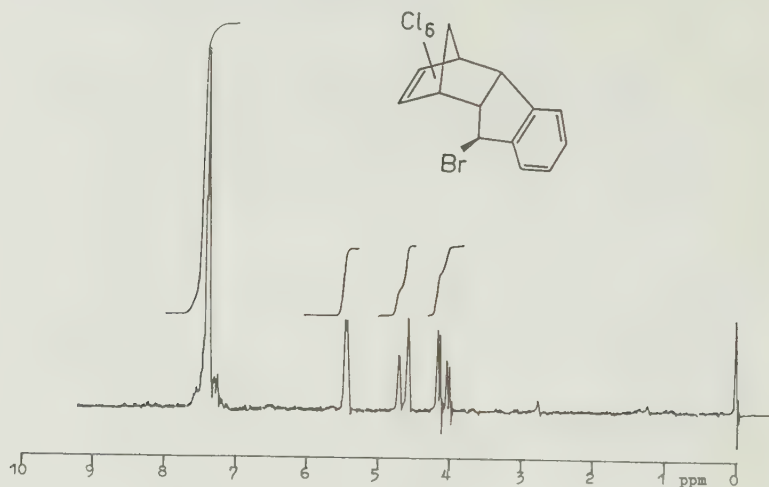
1.4.6. 6-Brom-1,2,3,4,10,10-hexachlor-7.8-benzotricyclo[5.2.1.0^{2.6}]deca-2,7-dien (36)

Die Verbindung (36) wurde hergestellt über eine inverse Diels-Alder-Reaktion von Hexachlorcyclopentadien und Inden ⁷²⁾ sowie anschließende Bromierung in Benzylstellung mit N-Brom-succinimid.



Die darin enthaltene endo-Brommethylenstruktur sollte durch den ankondensierten Benzolring zusätzlich aktiviert sein und ähnlich wie ein substituiertes Benzylbromid reagieren. Die Umsetzungen mit Triphenylphosphan ($\text{CDCl}_3/80^\circ\text{C}/38$ Stdn.; $\text{CD}_3\text{CN}/100^\circ\text{C}/5$ Stdn.; $\text{DMF}/155^\circ\text{C}/4$ Stdn.; Diglyme/ $160^\circ\text{C}/2$ Stdn.; $\text{CHCl}_3/160^\circ\text{C}/18$ Stdn.) führten zu keiner Salz- bildung, sondern lieferten bei tieferen Temperaturen die Ausgangsmaterialien bzw. nach längerem Erhitzen Polymeri- sationsprodukte.

^1H -NMR-Spektrum von (36) in CDCl_3



7,40 ppm: m, Aromatenprotonen (4 H)

5,43 ppm: d, H-6, $J = 2 \text{ Hz}$ (1 H)

4,63 ppm: d, H-5, $J = 8 \text{ Hz}$ (1 H)

4,06 ppm: dd, H-9 (1 H)

Massenspektrum:

$m/e = 464$: Molekülion mit Isotopencluster für C_{16}Br

385: - 79 (Br)

349: - 36 (HCl)

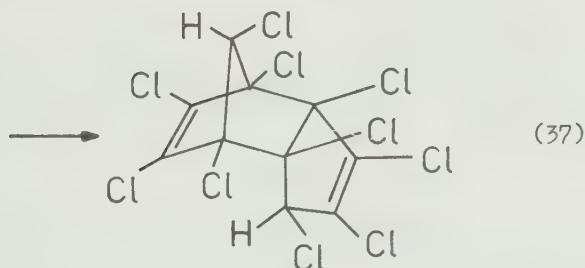
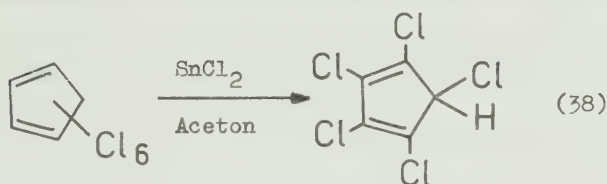
314: - 35 (Cl)

194: - 270 (C_5Cl_6) Retro-Diels-Alder-Spaltung,
mit Isotopencluster für 1 Brom

115: - 79 (Br), Basispeak

1.4.7. Dimeres Pentachlorcyclopentadien (37)

Bei der Reduktion von Hexachlorcyclopentadien mit SnCl_2 in Aceton ⁷³⁾ zu Pentachlorcyclopentadien (38) entsteht als Nebenprodukt bei der Destillation im Hochvakuum das dimere Pentachlorcyclopentadien (37):



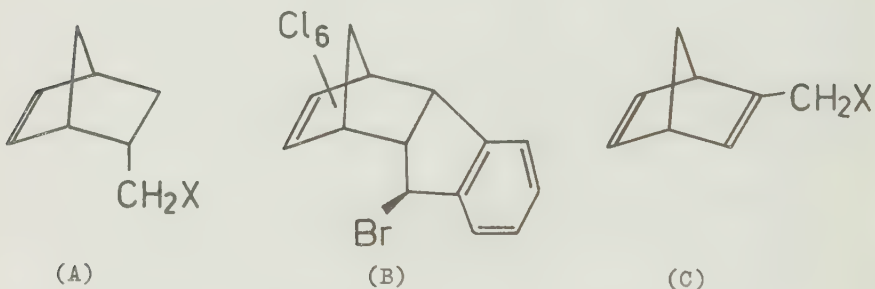
Im ^1H -NMR-Spektrum sind lediglich zwei scharfe Singulets bei 4,93 bzw. 5,03 ppm zu sehen.

Bei Zugabe von Triphenylphosphan zu Lösungen von (37) in CDCl_3 oder CH_2Cl_2 erfolgte ein schneller Farbumschlag nach violett bzw. dunkelgrün. Im ^1H -NMR-Spektrum ergaben sich bis 70 °C keine Veränderungen. Ein weiterer Ansatz wurde in Benzol unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbte sich unter Aufschäumen schwarz und ergab eine schwammartig polymere Masse.

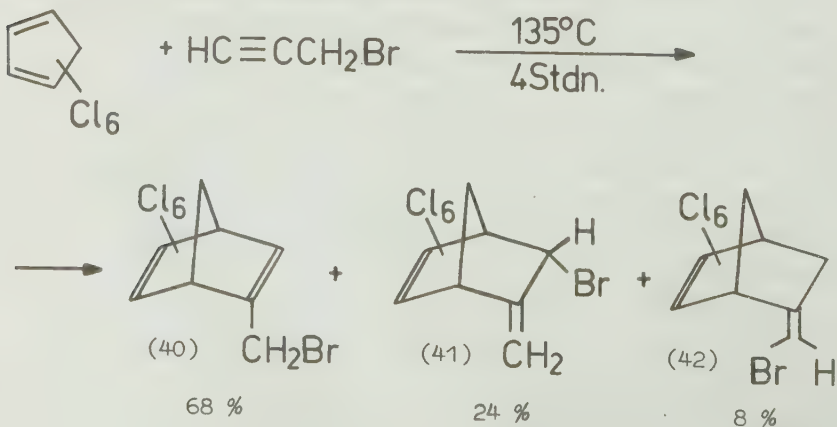
Mit Triethylphosphit ($\text{CDCl}_3/80^\circ\text{C}/18$ Stdn.) erfolgte ebenfalls keine Reaktion. Das Erhitzen von (37) ohne Lösungsmittel mit einem Überschuß von Triethylphosphit (170 °C/ 2,5 Stdn.) führte nur zur Abscheidung von dunkelgefärbten Polymerisaten.

1.4.8. 2-Chlormethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlor-2,5-norbornadien (39)

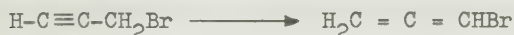
Die bisher untersuchten Verbindungen trugen jeweils in der α -Stellung zur Halogenmethylgruppe ein sp^3 -C-Atom des überbrückten Systems, z. B.(A). In zwei Fällen war eine zusätzliche Aktivierung dadurch erwartet worden, daß das Reaktionszentrum Teil eines exocyclischen Allyl- bzw. Benzylsystems darstellt, z. B.(B). Als weitere Möglichkeit, die Reaktivität an dieser Position zu erhöhen, wurden Verbindungen untersucht, in denen die CH_2X -Gruppe Teil eines endocyclischen Allylsystems ist, z. B.(C).



In der Literatur ⁷⁰⁾ wird von der Verbindung (40, s. unten) berichtet, daß sie mit Aminen (z. B. Pyridin, $Me_2NC_6H_5$) leicht die entsprechenden Ammoniumsalze bildet. Während Fields ⁷⁰⁾ eine fast quantitative Synthese von (40) beschreibt (95 % Ausbeute), erhielten Alexander und Davies ⁷⁴⁾ ein Isomerengemisch, dessen Komponentenanteile mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bestimmt wurden:

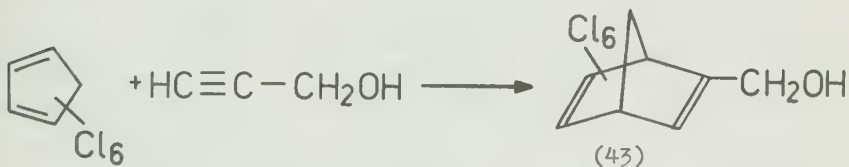


Der Anteil des gewünschten Produkts (40) nimmt dabei mit zunehmender Reaktionsdauer bzw. -temperatur stark ab, da sich (40) in (41) umlagert. Der Anteil an (42) beruht auf der vorgelagerten Isomerisierung des Propargylbromids in das Bromallen und dessen Cycloaddition an Cyclopentadien:



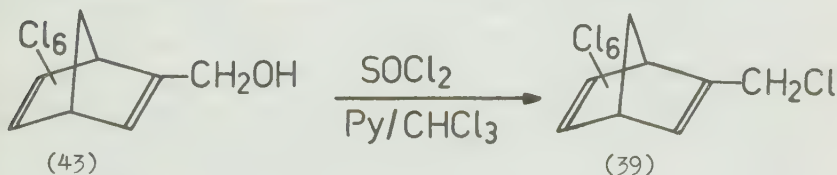
Das ^1H -NMR-Spektrum soll für (40) jeweils zwei Singulets bei 4,15 ppm (CH_2Br) und bei 6,61 ppm (olefinisches Proton) zeigen ⁷⁴⁾.

Um zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen, wurde Hexachlorcyclopentadien mit Propargylalkohol in einer inversen Diels-Alder-Reaktion umgesetzt:



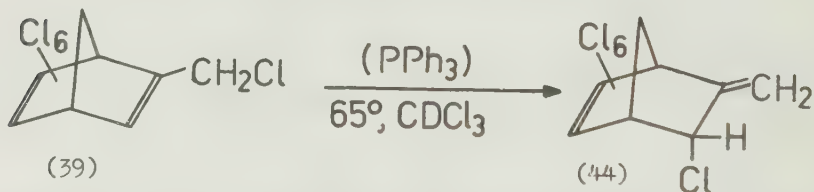
Der Alkohol (43) zeigt im ^1H -NMR-Spektrum neben dem Hydroxylproton (2,27 ppm, 1 H) ein Dublett (CH_2Cl , 2 H, $J = 2$ Hz) bei 4,38 ppm sowie ein Triplett (olefinisches Proton, 1 H, $J = 2$ Hz) bei 6,52 ppm.

Mit Thionylchlorid in einem Gemisch aus Pyridin und Chloroform gelingt die Synthese der Chlorverbindung (39):



Die Substanz färbt sich beim Destillieren im Hochvakuum schwach bräunlich (Sdp. = 128 °C/0,05 Torr). Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man ein Dublett (4,28 ppm, 2 H, CH_2Cl , $J = 1,8$ Hz) sowie ein Triplett (6,58 ppm, 1 H, Olefin, $J = 1,8$ Hz). Dieser Syntheseweg erlaubt die Darstellung der isomerenfreien Verbindung.

Da aufgrund der Allylstellung eine leichte Substitution des exocyclischen Chloratoms durch Triphenylphosphan erwartet wurde, erfolgte die Umsetzung von (39) zuerst in CDCl_3 bei Raumtemperatur. Trotz einer sofortigen Voilettfärbung der Lösung konnten im NMR-Spektrum keine Veränderungen der Signale festgestellt werden. Nach Erwärmen der Lösung ($65^\circ\text{C}/1$ Stde) zeigten sich anstelle der Ausgangssignale drei neue Signale bei 5,15 ppm (1 H, $J = 2$ Hz), 5,73 ppm (1 H, $J = 2$ Hz) und 5,85 ppm (1 H, $J = 2$ Hz). Diese δ -Werte stimmen mit den Literaturwerten für (41) gut überein, sodaß offensichtlich eine Allylumlagerung (eventuell unter Katalyse durch Triphenylphosphan) stattgefunden hat:

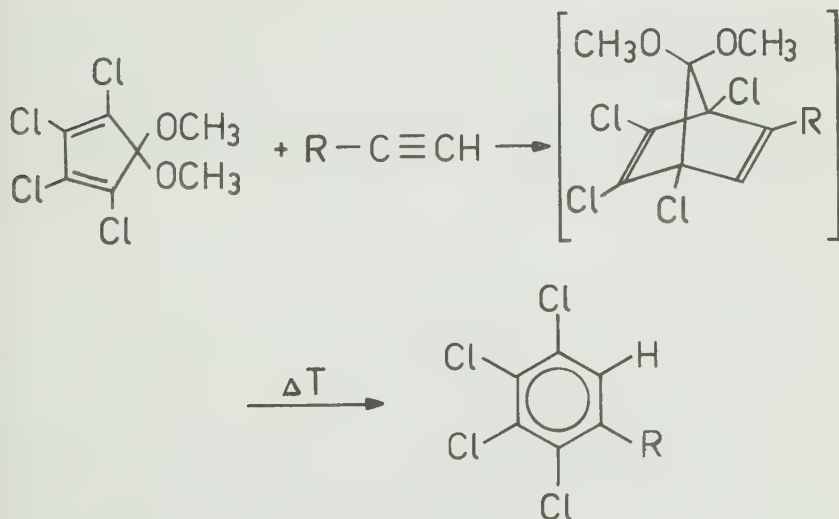


Genau der gleiche Spektrentyp wurde bei dem Versuch erhalten, das allylständige Cl-Atom mit NaJ in Aceton auszutauschen. Längeres Erhitzen der Lösung ($\text{CHCl}_3/65^\circ\text{C}/18$ Stdn.; Benzol/ $80^\circ\text{C}/8$ Stdn.) ergab kein Phosphoniumsalz. Weitere Versuche wurden durch Erhitzen ohne Lösungsmittel im siedenden Wasserbad bzw. über der Bunsenflamme durchgeführt. Dabei kam es jedoch lediglich zu verstärkter HCl -Gasentwicklung, ein Phosphoniumsalz konnte aus dem dunkelgefärbten harzigen Rückstand nicht isoliert werden. (44) ist wegen der Position des Halogens direkt am Bicyclus vergleichbar mit der Strukturkomponente des Norbornylbromids (s. S. 32, Abschnitt 1.3.3.), das ebenfalls mit Triphenylphosphan nicht reagiert.

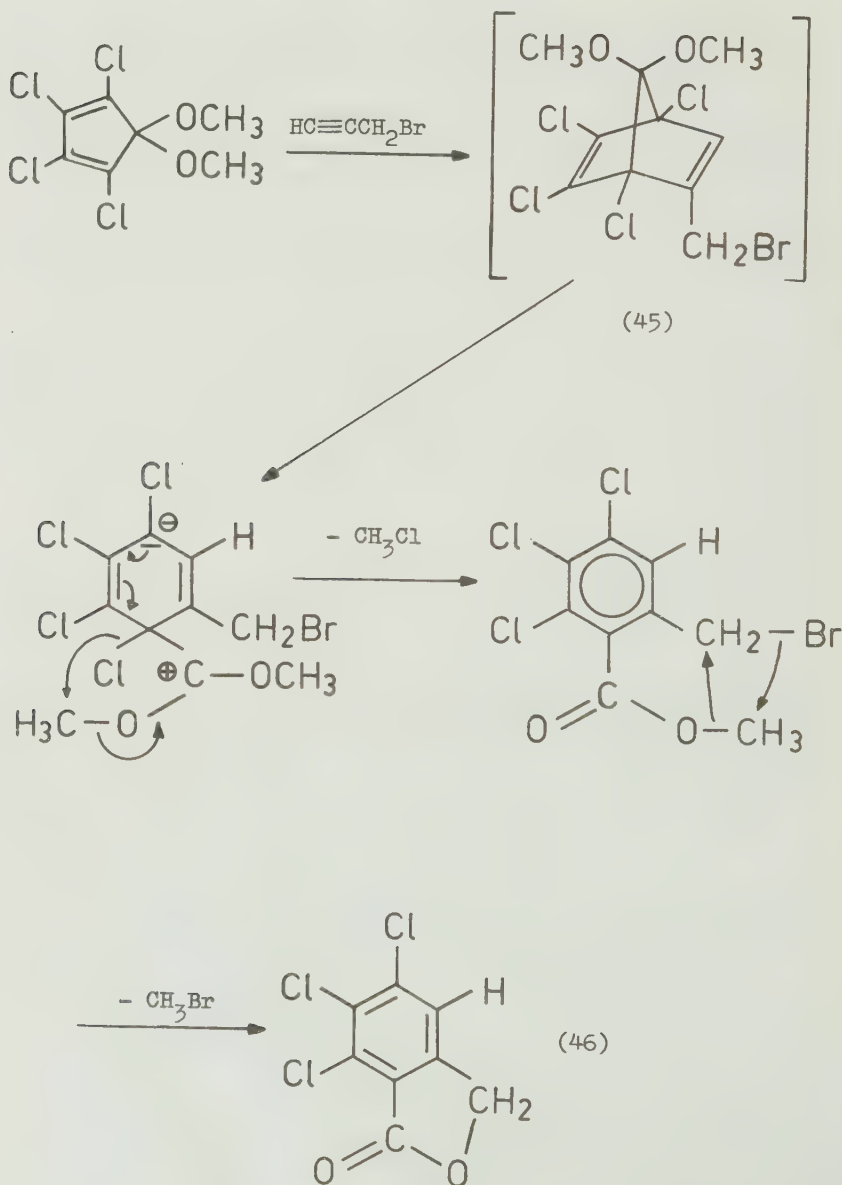
1.4.9. 2-Brommethyl-1,4,5,6-tetrachlor-7,7-dimethoxy-
-2,5-norbornadien (45)

Analog wie unter (1.4.5.) sollte die Verbindung (45) aus Tetrachlordimethoxycyclopentadien und Propargylbromid dargestellt werden, um ein weiteres Molekül mit Allyl-halogenidstruktur untersuchen zu können. Unter den Bedingungen einer inversen Diels-Alder-Reaktion (Toluol/ 111 °C/15 Stdn.) wurden farblose Kristalle erhalten, deren spektroskopische Daten mit der erwarteten Struktur nicht zu vereinbaren waren: im IR-Spektrum war v. a. eine intensive Carbonyl-Valenzschwingung bei 1750 cm^{-1} , im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur zwei scharfe Singulets bei 5,27 ppm und 7,63 ppm im Verhältnis 2:1 zu sehen. Das Massenspektrum zeigte das Molekülion bei $m/e = 236$ mit dem Isotopencluster von drei Chloratomen.

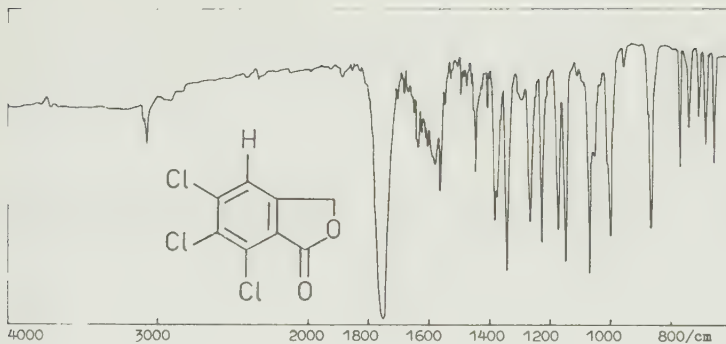
Literaturstudien ergaben, daß bei der Umsetzung von Tetrachlordimethoxycyclopentadien mit Acetylenverbindungen das erwartete Norbornadiensystem sich in substituierte aromatische Verbindungen umlagern kann ⁷⁵⁾, z. B.:



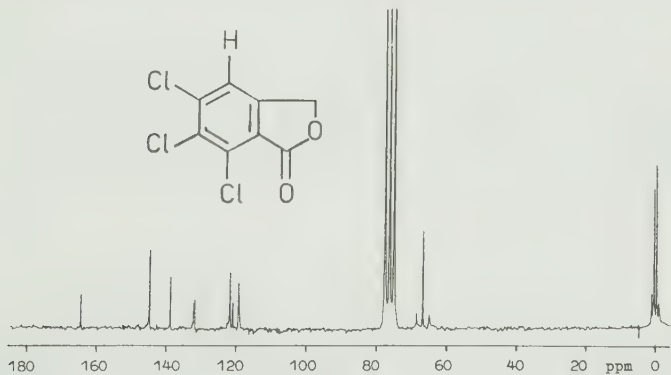
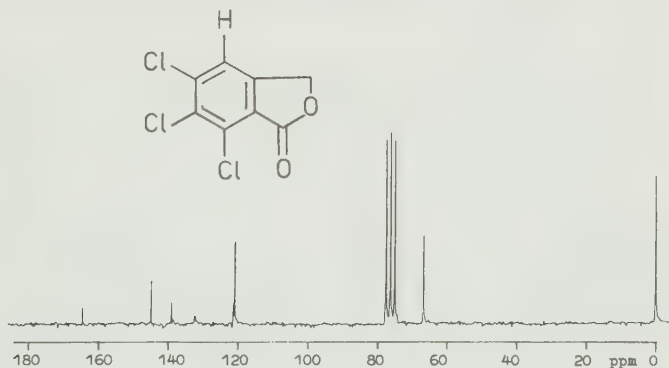
Unter Berücksichtigung der bekannten Angaben ⁷⁶⁾ wurde folgender Reaktionsweg angenommen:



IR-Spektrum von (46) (KBr)



^{13}C -NMR-Spektrum von (46) (unten: off resonance)



^{13}C -NMR-Spektrum:

166,27 ppm: C-1 Carbonylgruppe

146,37 ppm: C-3

140,36 ppm: C-4

133,72 ppm: C-2

133,44 ppm: C-5

122,49 ppm: C-6 (off resonance: Dublett)

122,10 ppm: C-7

67,43 ppm: C-8 (off resonance: Triplett)

Massenspektrum:

m/e = 236: Molekülion mit Isotopencluster für Cl_3

207: - 29 (CHO)

179: - 28 (CO)

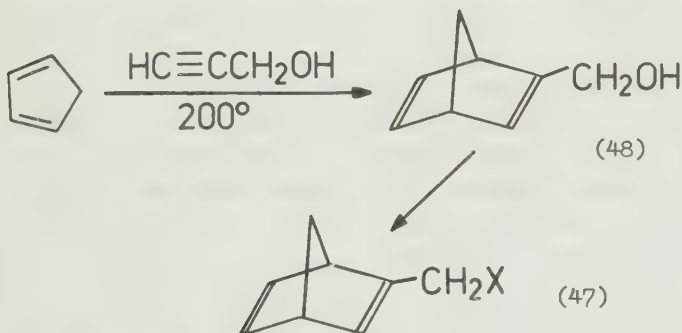
143: - 36 (HCl) mit Isotopencluster für Cl_2

Die angegebene Struktur (46) wird durch die spektroskopischen Daten bestätigt.

Bei einer Wiederholung der Reaktion im NMR-Glas (CDCl_3) konnten nach 18 Stunden bei 120 °C neben den Signalen der Ausgangsmaterialien auch die Signale der bereits isolierten Verbindung (46) sowie Singulets bei 2,7 ppm und 3,0 ppm beobachtet werden. Durch Analyse der NMR-Lösung mit GC/MS sowie GC wurden CH_2Cl und CH_2Br einwandfrei nachgewiesen, sodaß der angegebene Reaktionsweg bestätigt wird ⁷⁹).

1.4.10. 2-Halogenmethyl-2,5-norbornadien (47)

Die Synthese dieser Verbindungen wurde auf verschiedenen Wegen versucht. Als Ausgangsmaterial diente jeweils der Alkohol (48).



a) Umsetzung mit Phosphortribromid

Analog der Synthese von 2-Brommethyl-2-norbornen⁶⁵⁾ erfolgte die Umsetzung des Alkohols (48) mit PBr₃ in Chloroform unter Pyridinzusatz bei - 50 °C. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte, daß ein Gemisch aus wenig Bromid (47, X = Br) und viel umgelagerten Produkten mit exo-Methylengruppierung entstanden war. Eine weitere Umsetzung mit PBr₃ in reinem Pyridin bei - 40 °C brachte ebenfalls kein günstigeres Ergebnis.

b) mit Tosylchlorid

Der in der Norbornen-Reihe angewandte Umweg über das Tosylat wurde ebenfalls versucht, führte jedoch nicht zum gewünschten Produkt.

c) mit Triphenylphosphandibromid in Acetonitril

Auch mit diesem Verfahren konnte nur ein Gemisch aus wenig Bromid (47, X = Br) neben größeren Anteilen umgelagerter Produkte gewonnen werden.

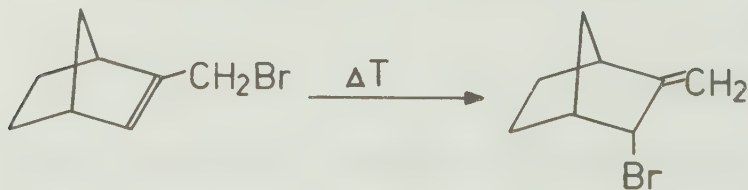
d) mit Thionylchlorid in Chloroform mit Pyridinzusatz

Die Umwandlung des Alkohols (48) in die Halogenverbindungen war lt. IR-Spektrum vollständig (keine O-H-Valenzschwingung mehr), im ^1H -NMR-Spektrum überwogen allerdings die umgelagerten Produkte.

e) mit Triphenylphosphan in Tetrachlorkohlenstoff

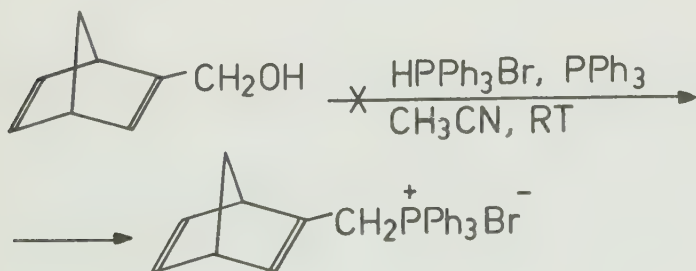
Die Umsetzung von (48) mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in CCl_4 bei Raumtemperatur, die als besonders schonende Umwandlung eines Alkohols in ein Chlorid beschrieben wird, führte nicht zum gewünschten Produkt (47, $\text{X} = \text{Cl}$).

In allen Versuchen wurden die erhaltenen Mischungen aus Norbornadien- und Methylenornbornen-Systemen ohne vorherige Destillation mit Triphenylphosphan in geeigneten unpolaren Lösungsmitteln bei Temperaturen unter 60°C umgesetzt. In einigen Fällen konnten Trübungen festgestellt werden, die durch Bildung von Phosphoniumsalzen erklärbar sind, wegen der äußerst geringen Menge jedoch präparativ keine Bedeutung haben. Höhere Reaktionstemperaturen sind nicht sinnvoll, da sonst in verstärktem Maße Umlagerungen eintreten ⁶⁵⁾:



1.4.11. 2-Hydroxymethyl-2,5-norbornadien (48)

Nach einer von H. Pommer und W. Sarnicki ³³⁾ erstmals angewandten Methode wurde der Alkohol (48) in polaren Lösungsmitteln mit Triphenylphosphanhydrogenbromid umgesetzt. Nach den bereits gemachten Erfahrungen ⁴⁾ wurde die Reaktion zuerst bei Raumtemperatur durchgeführt ($\text{CH}_3\text{CN}/25^\circ\text{C}/24\text{ Stdn.}$). Dabei konnten jedoch nur die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen werden. Erwärmt man die Reaktionsmischung, beginnt ab ca. 65°C die Addition von $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$ bzw. von HBr an die reaktivere Doppelbindung und man erhält ein Gemisch von Norbornenylbromiden bzw. Norbornenylphosphoniumsalzen, die den Phosphor direkt am Ringgerüst tragen ⁴⁾. Das in der Reaktionsgleichung angegebene Salz konnte nicht isoliert werden.

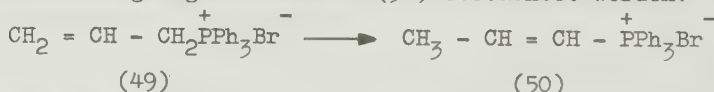


1.5. Cycloaddition von Phosphoniumsalzen an cyclische Diene

1.5.1. Allyltriphenylphosphoniumbromid (49)

Die Reaktivität des Salzes (49) bezüglich einer Diels-Alder-Reaktion an Diene ist vergleichbar mit Allylbromid, d. h. die Doppelbindung ist durch die Methylengruppe relativ elektronenreich. Zur Reaktion mit Cyclopentadien sind also höhere Temperaturen erforderlich.

Im abgeschmolzenen NMR-Glas wurden äquimolare Mengen des Salzes (49) und Cyclopentadien in CDCl_3 auf 150°C erhitzt. Nach einer Stunde waren im Spektrum die Signale des Cyclopentadiens sowie des Phosphoniumsalzes (49) verschwunden. Dafür konnten charakteristische Signale des Dicyclopentadiens sowie des umgelagerten Salzes (50) beobachtet werden:



Das Spektrum änderte sich auch nach weiterem Erhitzen nicht mehr ($150^\circ\text{C}/2$ Stdn.; $170^\circ\text{C}/1$ Stde).

In einem weiteren Versuch wurde als Dienkomponente Hexachlorcyclopentadien eingesetzt. Dabei wurden entweder die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen ($\text{CH}_3\text{CN}/80^\circ\text{C}/1$ Stde) oder es entstanden schwarze polymere Harze ($\text{DMF}/155^\circ\text{C}/1$ Stde).

1.5.2. Crotyltriphenylphosphoniumbromid (51)

Da sich (Z)-1-Brom-2-buten bereits bei Temperaturen um 100°C in 3-Brom-1-buten umlagert, wurde das entsprechende Crotyltriphenylphosphoniumbromid (51) nur mit Hexachlorcyclopentadien umgesetzt. Bei den angewandten Reaktionsbedingungen ($\text{CH}_3\text{CN}/80^\circ\text{C}/6$ Stdn.; $\text{CDCl}_3/65^\circ\text{C}/18$ Stdn.) erfolgte nur Abscheidung von schwarzem, polymerem Material. Das eingesetzte Salz (51) konnte teilweise zurückgewonnen werden.

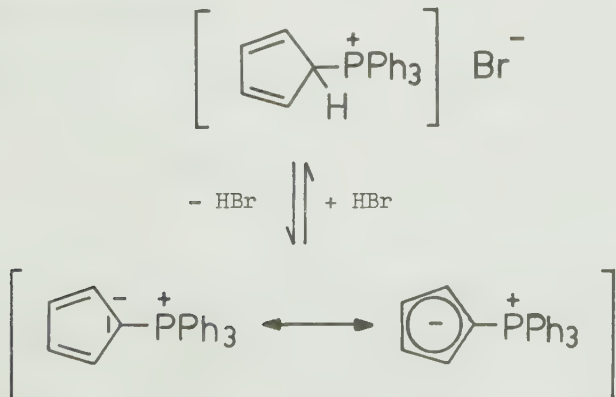
1.5.3. 1-Propin-1-triphenylphosphoniumbromid (52)

Wegen der bekannten leichten Umlagerung von Propargylhalogeniden in Allenyl- bzw. 1-Propinylhalogenide wurde das Propargyltriphenylphosphoniumbromid (53) ⁸⁰⁾ mit Phenol als Katalysator ⁴⁰⁾ in das 1-Propinyl-1-triphenylphosphoniumbromid (52) übergeführt und als solches mit Cyclopentadien umgesetzt. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen (CDCl_3 , DMSO, DMF, jeweils am Siedepunkt des Lösungsmittels, sowie in CH_3CN , bei $145^\circ\text{C}/20$ Stdn., bzw. $180^\circ\text{C}/24$ Stdn., jeweils im Druckrohr) konnten nur die Ausgangsverbindungen zurückgewonnen werden.

1.5.4. 1,2,3,4-Tetrachlor-5-cyclopentadienyl-triphenylphosphoniumchlorid

Zur Darstellung von Bicyclo[2.2.1]heptenderivaten, die in 7-Stellung mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ substituiert sind, gibt es neben der bereits erwähnten Methode ⁶⁷⁾ der Umsetzung des bicyclischen Systems mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ theoretisch die Möglichkeit, Phosphoniumsalze des cyclischen Diensystems in einer Diels-Alder-Reaktion mit Olefinen umzusetzen.

Das beschriebene Cyclopentadienyltriphenylphosphoniumbromid ⁸¹⁾ liegt nur in wässrigen, sauren Lösungen vor und geht sehr leicht in das äußerst stabile Ylid über, das mit Carbonylverbindungen nicht mehr reagiert.

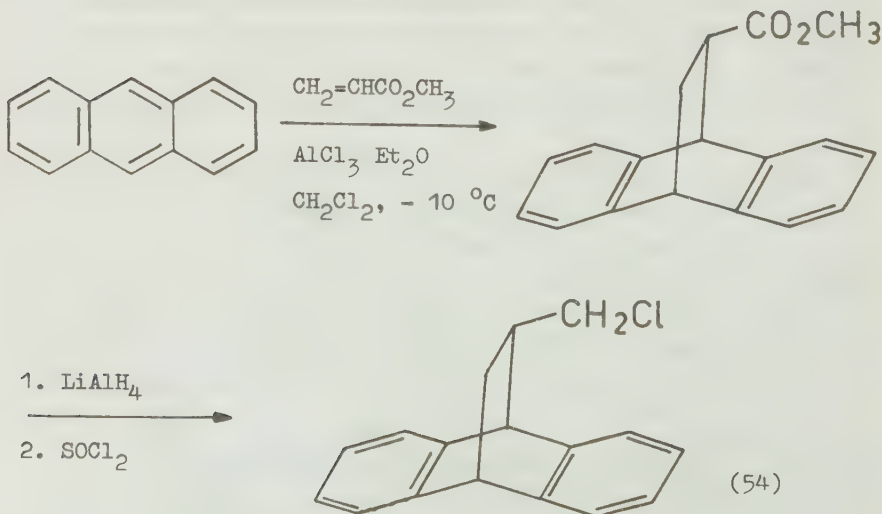


Für Diels-Alder-Reaktionen ist es wegen des aromatischen Verhaltens des Cyclopentadienylanion-Teils ebenfalls nicht geeignet.

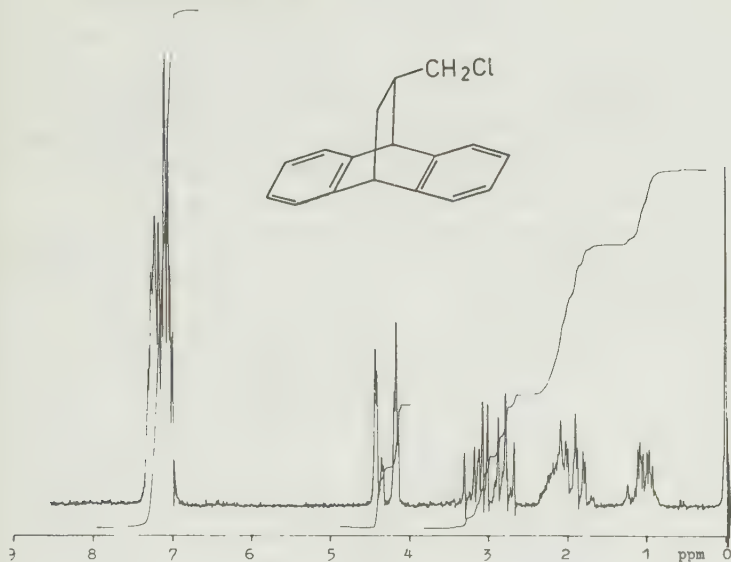
Versuche zur Darstellung von chlorierten Diensystemen als Phosphoniumsalz- bzw. Phosphonatkomponente wurden mit Hexachlorcyclopentadien und mit Pentachlorcyclopentadien vorgenommen. Die Umsetzung beider Substanzen mit $P(C_6H_5)_3$ bzw. $P(OEt)_3$ ergab sofortige Schwarzfärbung der Lösungen unter Selbsterwärmung und Abscheidung von polymeren Harzen.

2. 2-Chlormethyl-5,6,7,8-dibenzobicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien (54)

Die direkte Synthese von (54) aus Allylchlorid und Anthracen scheitert wegen der zu geringen Reaktivität der beiden Komponenten selbst bei ca. 200 °C. Deshalb wurde der Umweg über das Diels-Alder-Addukt aus Anthracen und Acrylsäuremethylester gewählt. Durch Verwendung von $AlCl_3$ -Etherat als Katalysator konnte die Ausbeute bei milden Reaktionsbedingungen gegenüber der in der Literatur angegebenen Methode erheblich gesteigert werden ⁸²⁾. Nach der Reduktion mit $LiAlH_4$ zum Alkohol und Umsetzung mit $SOCl_2$ wurde das Chlorid (54) erhalten.



^1H -NMR-Spektrum von (54) in CDCl_3



7,35 - 6,99 ppm: m, 8 H, aromat. Protonen

4,43 ppm: d, 1 H, H-1

4,17 ppm: t, 1 H, H-4

3,30 - 2,67 ppm: m, 2 H, CH_2Cl (AB-Teil von ABX-System)

2,34 - 1,68 ppm: m, 2 H, H-2, H-3 (trans zur CH_2Cl -Gruppe)

1,17 - 0,92 ppm: m, 1 H, H-3 (cis zur CH_2Cl -Gruppe)

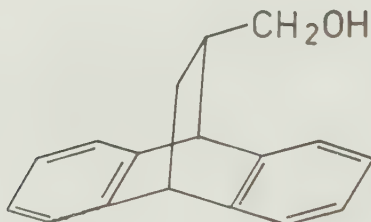
Massenspektrum:

m/e = 254: Molekilion, mit Isotopencluster für 1 Chlor

219: - 35 (Cl)

178: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$ aus Retro-Diels-Alder, Basis-peak.

Die Umsetzung mit Triphenylphosphan bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ($\text{CDCl}_3/60^\circ\text{C}/24$ Stdn.; $\text{CH}_3\text{CN}/80^\circ\text{C}/14$ Tage; Toluol/ $111^\circ\text{C}/24$ Stdn.; Xylol/ $140^\circ\text{C}/24$ Stdn.; DMF/ $155^\circ\text{C}/6$ Tage; Tetralin/ $195^\circ\text{C}/3$ Tage; Toluol/ $180^\circ\text{C}/5$ Stdn.; Benzol/ $200^\circ\text{C}/12$ Stdn.) ergab jeweils die unveränderten Ausgangsmaterialien zurück. Auch der Versuch, den Alkohol (55) mit $\text{HP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}$ in polaren Lösungsmitteln zum entsprechenden Phosphoniumsalz umzusetzen, scheiterte. Mit Phosphiten (Trimethylphosphit/Toluol/ $110^\circ\text{C}/14$ Tage; Triethylphosphit/Tetralin/ $145^\circ\text{C}/9$ Tage) erfolgte ebenfalls keine Reaktion.

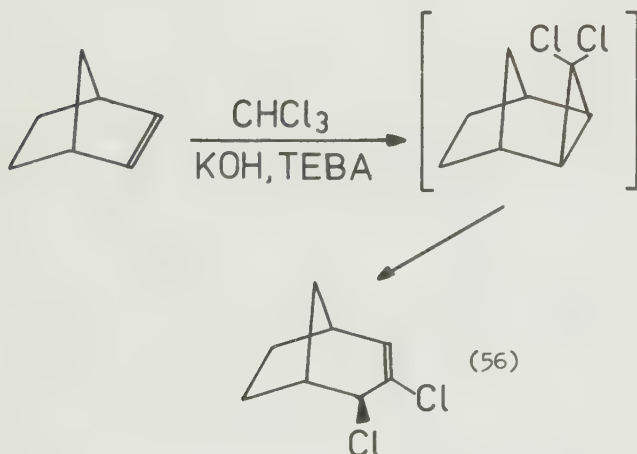


(55)

3. Bicyclo[3.2.1]octan-Derivate

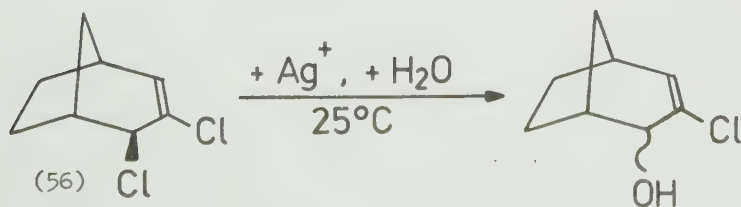
3.1. exo-3,4-Dichlorbicyclo[3.2.1]-2-octen (56)

Die Umsetzung von Norbornen mit Dichlorcarben (aus Chloroform mit Hilfe von Phasentransferkatalysatoren erzeugt) ergibt die Dichlorverbindung (56) ⁸³⁾.

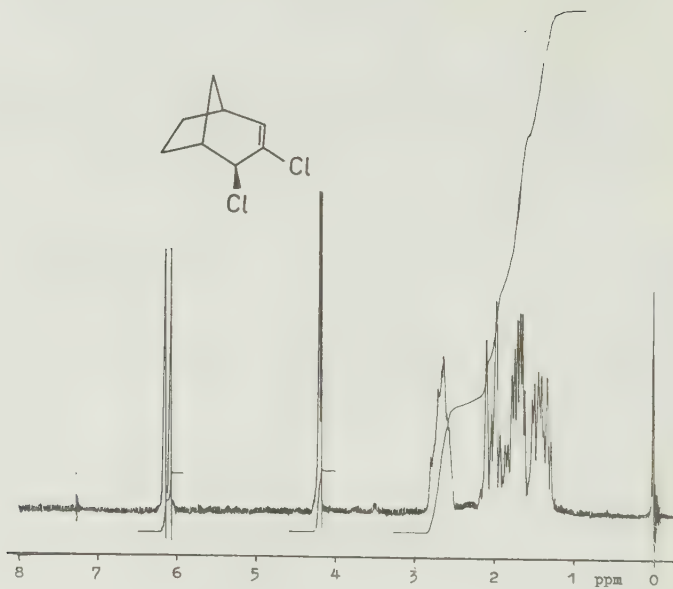


(TEBA: Triethylbenzylammoniumchlorid)

Die enthaltene Strukturkomponente des Allylchlorids bewirkt eine erhöhte Reaktivität des Chloratoms an C-4 gegenüber einer nucleophilen Substitution. So führt die Umsetzung von (56) mit wässr. AgNO_3 -Lösung zu sofortiger Abscheidung von AgCl und Bildung von 3-Chlor-4-hydroxybicyclo[3.2.1]-2-octen ⁸⁴⁾.

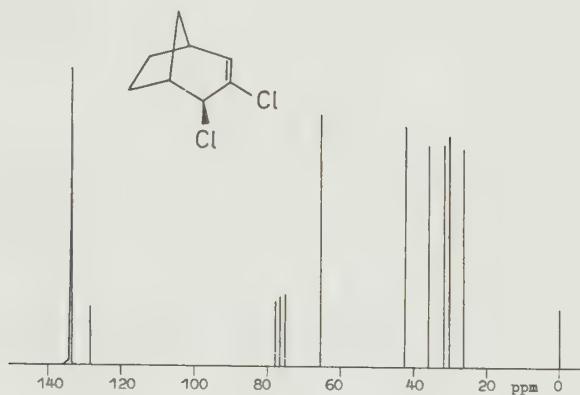


^1H -NMR-Spektrum von (56) in CDCl_3



6,09 ppm: d, 1 H, H-2
4,17 ppm: d, 1 H, H-4
2,94 ppm: m, 2 H, H-1, H-5
2,07 - 1,2 ppm: m, 6 H, CH_2 -Gruppen

^{13}C -NMR-Spektrum von (56) in CDCl_3



135,26 ppm: C-2

129,59 ppm: C-3

66,10 ppm: C-4

42,80 ppm: C-1

36,28 ppm: C-5

31,94 ppm:)

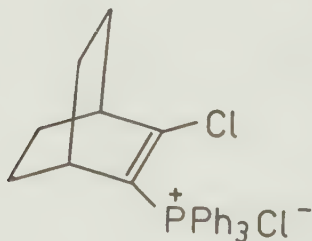
30,64 ppm:) C-6, C-7, C-8

26,54 ppm:)

Die Umsetzung mit Triphenylphosphan bewirkte jedoch erst bei 150 °C ($\text{CDCl}_3/12$ Stdn.) Veränderungen des ^1H -NMR-Spektrums, wobei die beiden Dubletts der Protonen an C-4 (4,17 ppm, $J = 4$ Hz) bzw. an C-2 (6,09 ppm, $J = 8$ Hz) verschwanden. Auch der aliphatische Teil des Spektrums änderte sich erheblich.

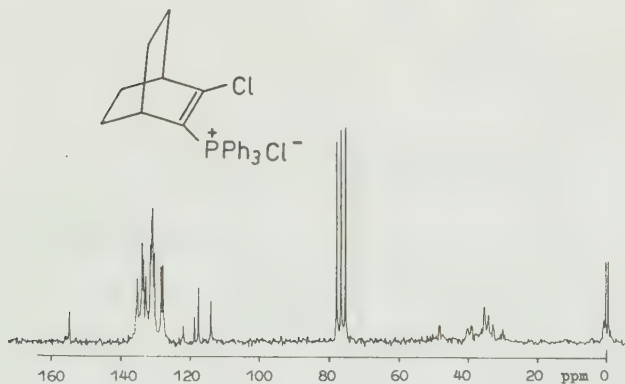
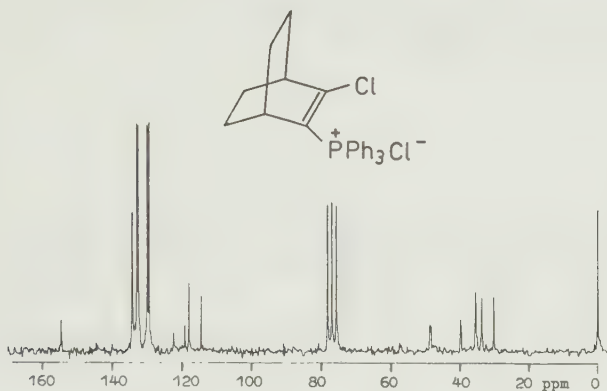
Die Umsetzung ohne Lösungsmittel bei 160 °C lieferte nach der Aufarbeitung farbl. Kristalle, deren ^1H -NMR-Spektrum auf die Bildung eines umgelagerten Systems hinweist, in dem keine Olefinprotonen mehr enthalten waren. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man neben den aromatischen C-Atomen ein sp^2 -C-Atom (156,23 ppm, s), das im off-resonance-Spektrum keine Wasserstoff-Kopplung aufweist, also ein Chloratom als Substituent besitzt. Außerdem findet man bei 121,62 ppm ein C-Atom, das keine Wasserstoff-, aber eine Phosphorkopplung (81,6 Hz) zeigt.

Aufgrund dieser spektroskopischen Daten kann dem isolierten Salz die folgenden Struktur zugeordnet werden:



(57)

^{13}C -NMR-Spektrum von (57) in CDCl_3 ; unten: off-resonance



156,23 ppm: C-3

123,37 ppm, 120,13 ppm: C-2 ($J_{\text{PC}}=81,6 \text{ Hz}$)

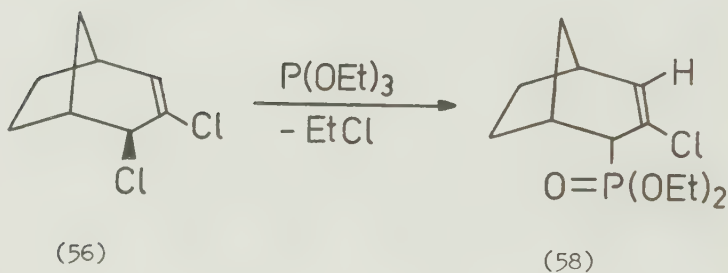
48,93 ppm, 48,57 ppm: C-1 (C-4)

40,07 ppm, 39,80 ppm: C-4 (C-1)

35,70 ppm, 35,55 ppm: 2 CH_2 -Gruppen

33,88 ppm, 30,37 ppm: 2 CH_2 -Gruppen

Ersetzt man Triphenylphosphan durch Triethylphosphit, so erhält man nach dem Aufarbeiten eine farbl. Flüssigkeit, deren spektroskopische Daten die erwartete Phosphonatstruktur beweisen.



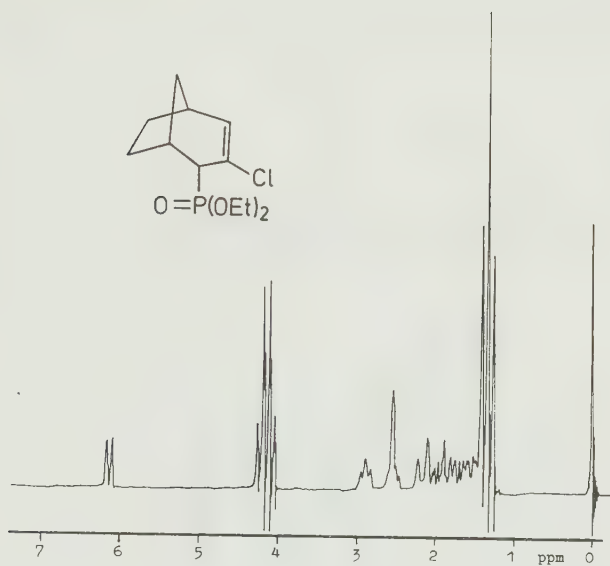
IR-Spektrum von (58):

- 3040 cm^{-1} : C-H-Valenzschwingung Olefinproton
- 2950 cm^{-1} : C-H-Valenzschwingung aliphatische Protonen
- 2860 cm^{-1} : dito
- 1630 cm^{-1} : C,C-Valenzschwingung der Doppelbindung
- 1450 cm^{-1} : CH_2 -Deformationsschwingung
- 1385 cm^{-1} : CH_3 -Deformationsschwingung
- 1250 cm^{-1} : P=O-Valenzschwingung
- 1050 cm^{-1} : C-O-Valenzschwingung
- 950 cm^{-1} : P-O-Valenzschwingung

Massenspektrum:

- m/e = 278: Molekülion mit Isotopencluster für 1 Chlor, Basispeak
- 243: - 35 (Cl)

^1H -NMR-Spektrum von (58) in CDCl_3 , ^{31}P -entkoppelt



6,09 ppm: d, 1 H, H-2

4,11 ppm: q, 4 H, OCH_2

3,18 ppm: t, 1 H, H-4

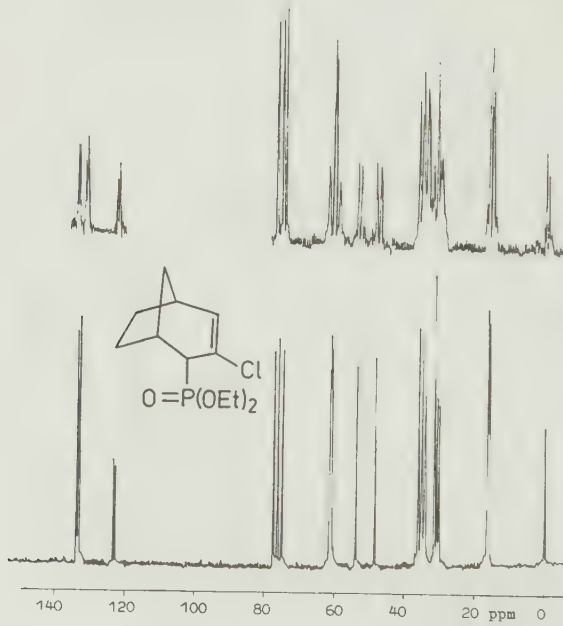
2,52 ppm: m, 2 H, H-1, H-5

2,49 -

1,50 ppm: m, 6 H, H-7, H-8, H-6

1,32 ppm: t, 6 H, CH_3

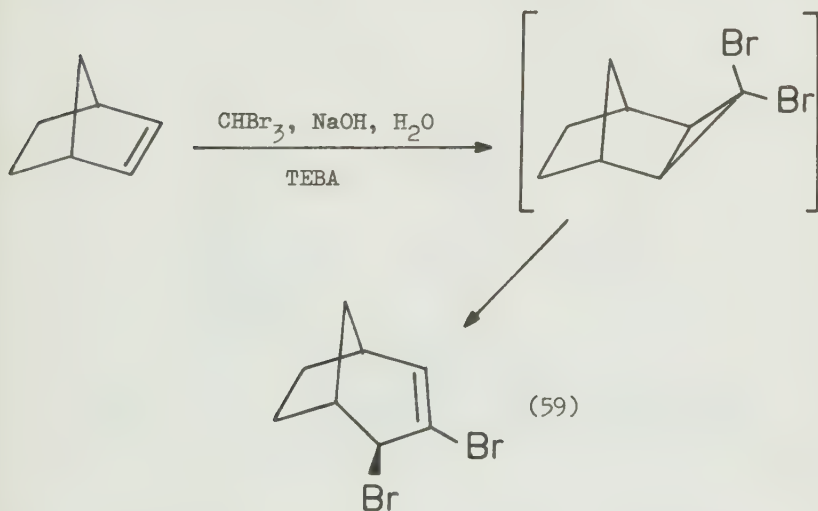
^{13}C -NMR-Spektrum von (58) in CDCl_3 , oben off resonance



135,57 ppm,	)	C-2
135,05 ppm:		
125,07 ppm,	)	C-3
124,58 ppm:		
62,25 ppm,	)	OCH_2
62,10 ppm,		
61,95 ppm,		
61,82 ppm:		
54,63 ppm,	)	C-4
49,17 ppm:		
36,71 ppm	)	C-1, C-5, C-6, C-7, C-8
bis		
30,61 ppm:		
16,56 ppm,	)	CH_3
16,32 ppm:		

3.2. exo-3,4-Dibromobicyclo[3.2.1]-2-octen (59)

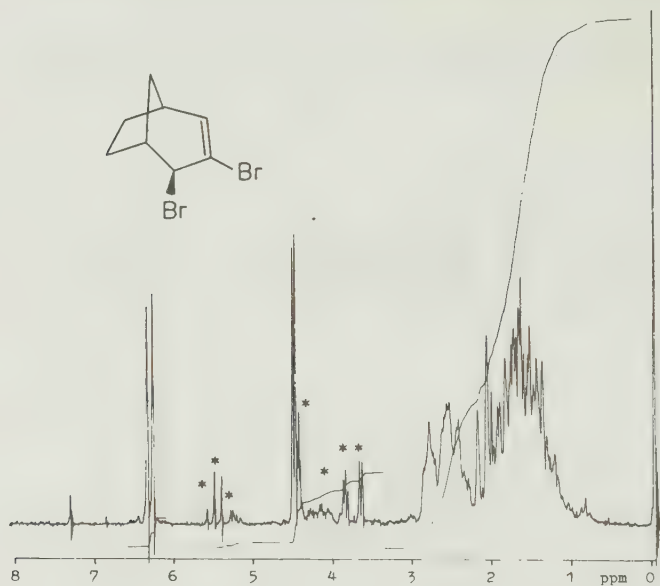
Analog wie unter (3.1.) erfolgt die Darstellung von (59) aus Norbornen und Bromoform unter Phasentransferkatalyse ⁸³⁾.



Das erhaltene Produkt enthielt aufgrund der gaschromatographischen Analyse noch mehrere Verunreinigungen, die im ^1H -NMR-Spektrum durch Markierung (*) gekennzeichnet sind (Spektrum nächste Seite).

Die Umsetzung mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ erfolgte ohne Lösungsmittel durch langsames Erhitzen im Ölbad. Bereits nach kurzer Zeit konnte die Abscheidung eines dunkelbraunen, flockigen Feststoffs beobachtet werden. Die überstehende klare Schmelze wurde weiter erhitzt bis zur Trübung. Nach dem Aufarbeiten wurde der erhaltene kristalline Festkörper NMR-spektroskopisch untersucht. Nach den erhaltenen Daten hat eine normale Substitution ohne Umlagerung stattgefunden ⁶⁰⁾. Wegen der äußerst geringen Ausbeute und der hohen Verluste an Ausgangsmaterial durch Polymerisation ist diese Umsetzung präparativ nicht interessant.

^1H -NMR-Spektrum von (59) in CDCl_3 (* = Verunreinigung)



6,4 ppm: d, 1 H, H-2

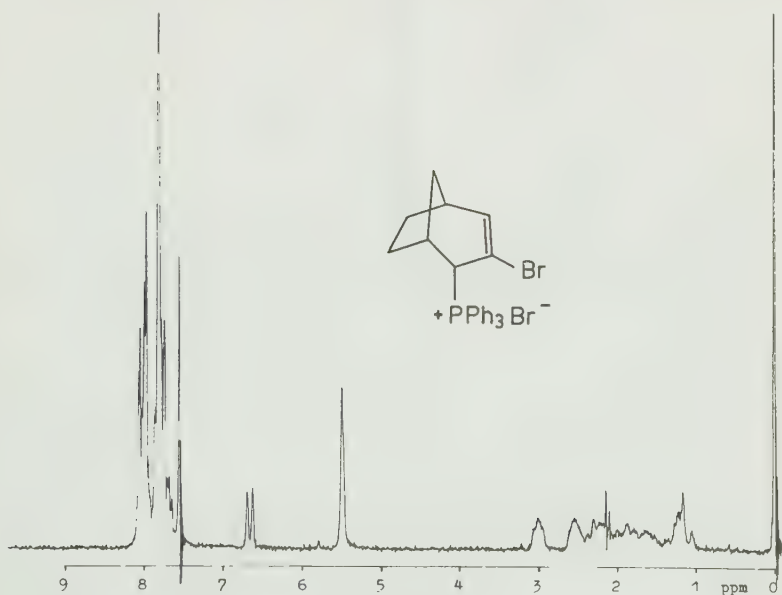
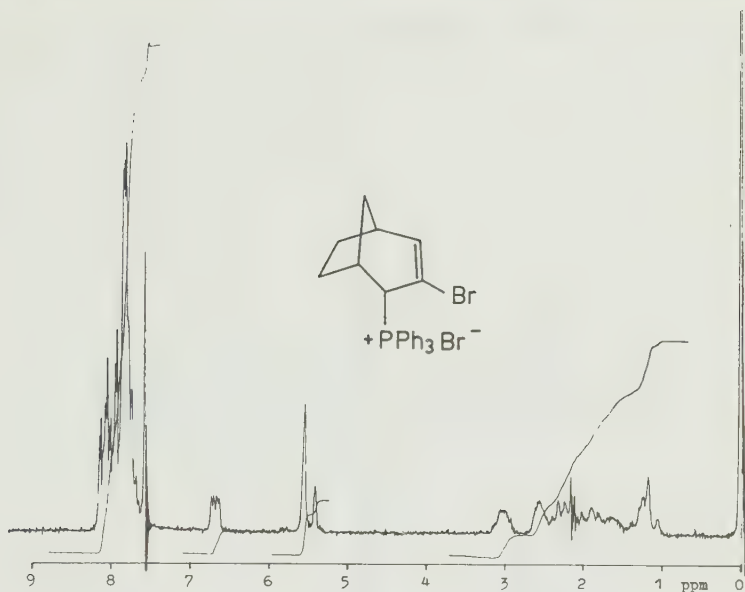
4,6 ppm: d, 1 H, H-4

2,7 ppm: m, 2 H, H-1, H-5 (Brückenkopf-Protonen)

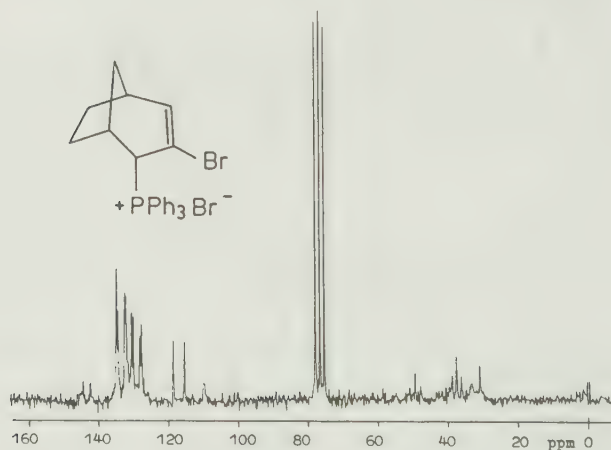
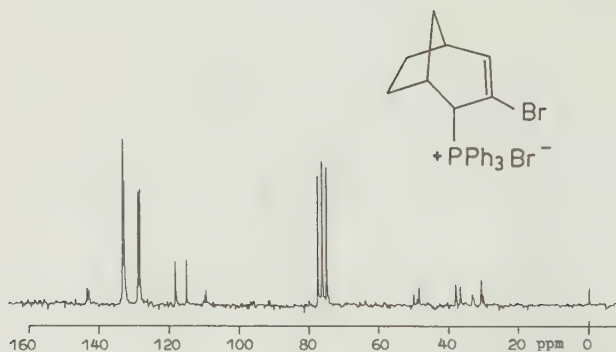
1,1 -

2,5 ppm: m, 6 H, CH_2 -Gruppen

^1H -NMR-Spektrum von (60) in CDCl_3 , unten ^{31}P -entkoppelt



^{13}C -NMR-Spektrum von (60) in CDCl_3 , unten off resonance



Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum:

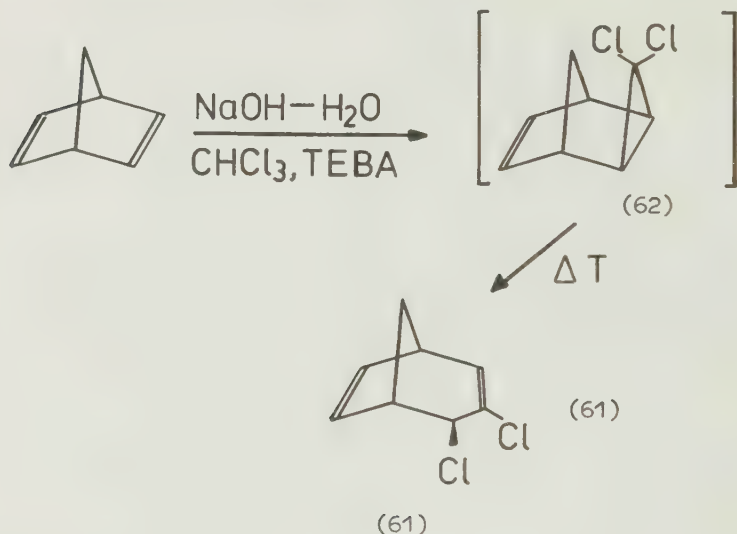
8,2 - 7,7 ppm: m, 15 H, aromatische Protonen
6,8 ppm: m, 1 H, H-2
5,5 ppm: d, 2 H, H-4,
3,0 ppm: m, 1 H, H-5
2,6 ppm: m, 1 H, H-1
2,5 - 1,0 ppm: m, 6 H, CH_2 -Gruppen

Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum:

145,25 ppm, 144,76 ppm: C-2
134,87 - 116,58 ppm: C-Atome der Phenylgruppen
111,18 ppm, 110,84 ppm: C-3
50,75 - 30,64 ppm: C-4, C-6, C-7, C-8

3.3. exo-3,4-Dichlorbicyclo[3.2.1]-2,6-octadien (61)

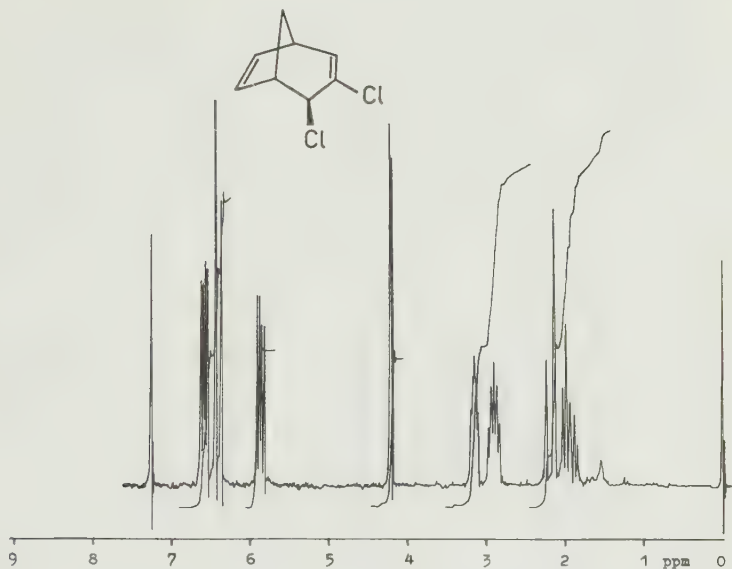
Die Umsetzung von Norbornadien mit CHCl_3 unter den Bedingungen der Phasentransferkatalyse liefert (61) ⁸⁵⁾.



Das Zwischenprodukt (62) lagert sich beim Stehen oder schneller beim Destillieren zu (61) um ⁸⁶⁾. Das entstandene Gemisch wurde mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie getrennt.

Die bereits unter (3.1.) beschriebene Allylstellung des Chloratoms am C-4 sollte auch hier zu einer erhöhten $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktivität führen. Die Umsetzung von (61) mit Triphenylphosphan ($\text{CH}_3\text{CN}/80^\circ\text{C}/45 \text{ Stdn.}$) ergab jedoch lediglich einen braunen polymeren Niederschlag, ein Phosphoniumsalz konnte nicht isoliert werden.

^1H -NMR-Spektrum von (61) in CDCl_3

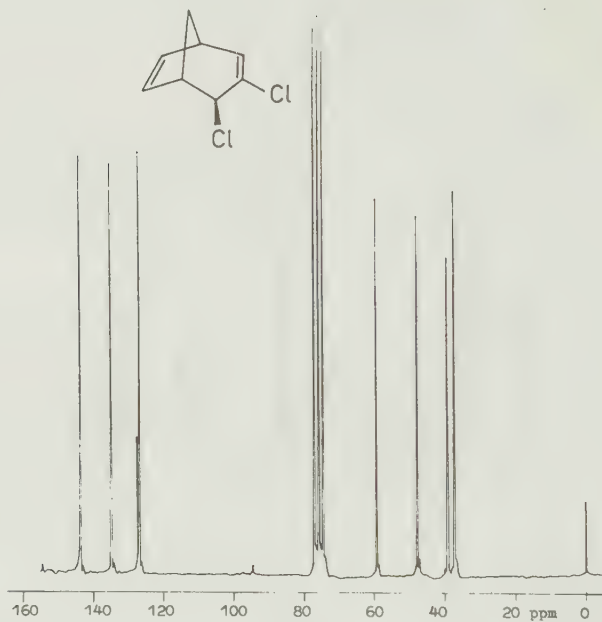


- 7,23 ppm: CHCl_3
- 6,54 ppm: m, 1 H, H-6
- 6,36 ppm: d, 1 H, H-2
- 5,84 ppm: m, 1 H, H-7
- 4,20 ppm: d, 1 H, H-4
- 3,14 ppm: quint., 1 H, H-5
- 2,88 ppm: quint., 1 H, H-1
- 2,16 ppm: m, 1 H, H-8
- 1,95 ppm: m, 1 H, H-8

IR-Spektrum:

- 3060 cm^{-1} : C-H-Valenzschwingung Olefinprotonen
- 2960 cm^{-1} : C-H-Valenzschwingung aliphatische Protonen
- 2870 cm^{-1} : dito
- 1610 cm^{-1} : C=C-Valenzschwingung
- 1445 cm^{-1} : CH_2 -Deformationsschwingung

^{13}C -NMR-Spektrum von (61) in CDCl_3



145,91 ppm: C-6

137,02 ppm: C-7

129,26 ppm: C-3

129,04 ppm: C-2

60,37 ppm: C-5

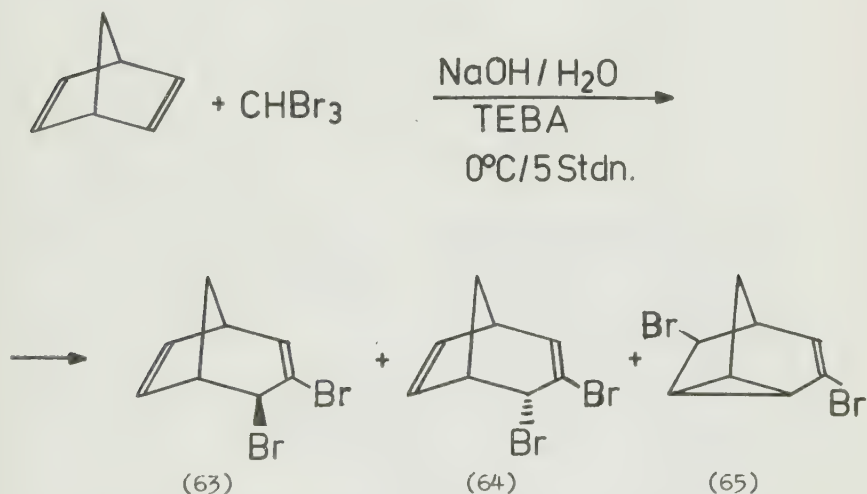
48,60 ppm: C-1

39,89 ppm: C-4

37,80 ppm: C-8

3.4. exo-3,4-Dibromobicyclo[3.2.1]-2,6-octadien (63)

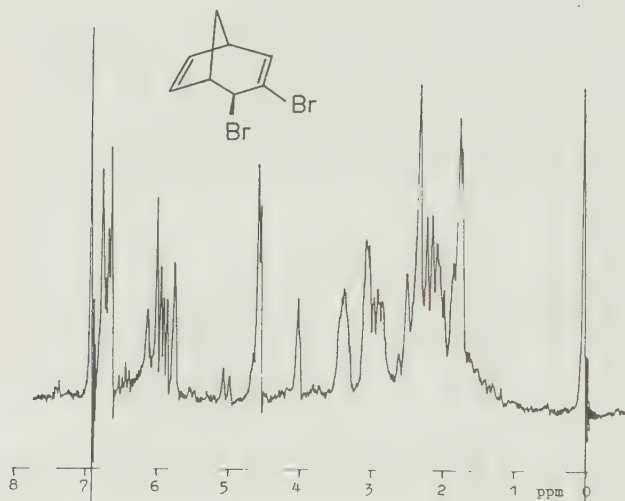
Bei der Reaktion von Bromoform mit Norbornadien erhält man ein Gemisch aus drei Substanzen ²⁰⁾, wobei (63) und (64) bei der gaschromatographischen Analyse sehr ähnliche Retentionszeiten aufweisen, während (65) eine deutlich kürzere Verweildauer auf der Säule besitzt. Bei der Destillation im Hochvakuum allerdings erfolgt eine Dunkelfärbung der anfänglich farblosen Flüssigkeit.



Das erhaltene Gemisch wurde bei Raumtemperatur mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in Ether versetzt. Bereits nach dem Zusammengießen der Lösungen erfolgte die Abscheidung eines braunen flockigen Niederschlags. Nach mehrstündigem Rühren wurde abfiltriert und aus CH_2Cl_2 /Essigester umgefällt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte das Vorliegen eines Salzgemischs (66).

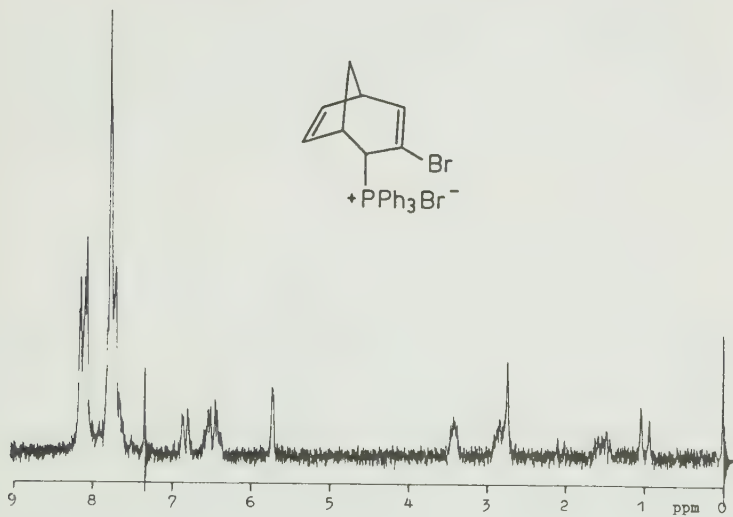
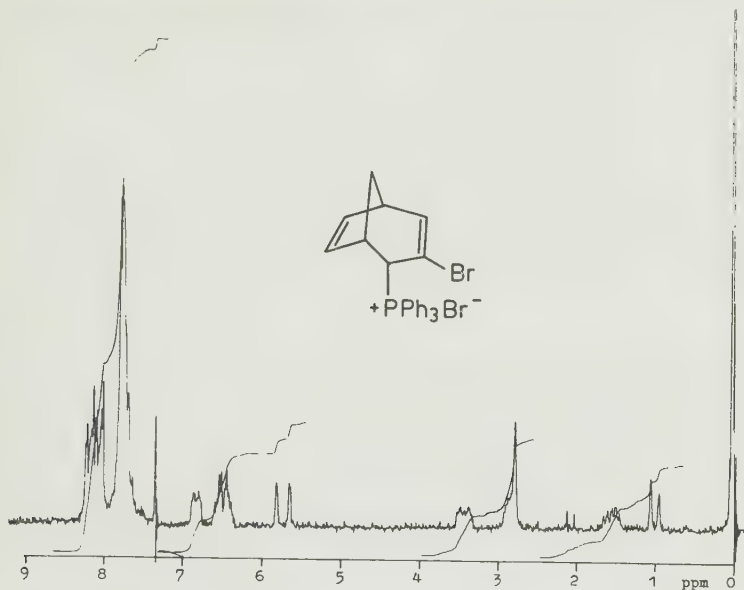
Auf die Durchführung der Reaktion bei höherer Temperatur wurde verzichtet, da dann in verstärktem Maße die Umlagerung von (63) bzw. (64) in (65) erfolgt ²⁰⁾. Diese Verbindung besitzt keine allylständigen Bromatome mehr und reagiert nicht mit Triphenylphosphan.

^1H -NMR-Spektrum von (63) in CDCl_3



- 6,87 ppm: s, CHBr_3
 6,67 ppm,
 5,83 ppm: m, 3 H, H-7, H-6, H-2
 5,00 ppm,
 4,50 ppm: m, 1 H, H-4_n, H-4_x
 3,33 ppm,
 2,90 ppm: m, 2 H, H-1, H-5
 2,60 -
 1,60 ppm: m, 2 H, H-8_s, H-8_a

^1H -NMR-Spektrum von (66) in CDCl_3 , unten ^{31}P -entkoppelt

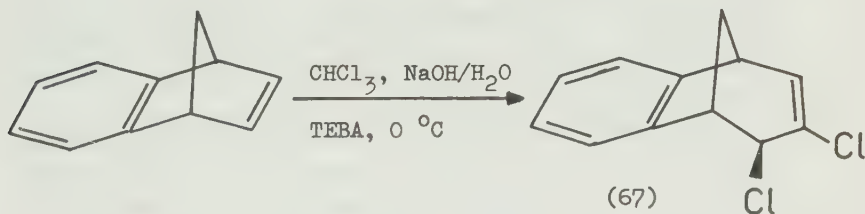


Zuordnung der Signale:

8,22 - 7,62	ppm: m, 15 H, aromatische Protonen
7,32	ppm: s, CHCl_3
6,81	ppm: dd, 1 H, H-2
6,48	ppm: m, 2 H, H-6, H-7
5,70	ppm: d, 1 H, H-4
3,42	ppm: m, 1 H, H-5
2,82	ppm: m, 1 H, H-1
1,56	ppm: m, 1 H, H-8 _a
0,99	ppm: d, 1 H, H-8 _s

3.5. exo-3,4-Dichlor-6.7-benzobicyclo[3.2.1]-2,6-octadien (67)

Nach den in der Literatur beschriebenen Methoden erfolgte die Synthese von (67) ⁸⁸⁾:



Die bereits beschriebene hohe S_N2 -Aktivität des allylständigen Protons an C-4 in Bicyclo[3.2.1]-2,6-octadienen sollte auch in (67) zu beobachten sein. Die bei den unter (3.1.) bis (3.4.) behandelten Systeme mögliche Beeinflussung der Stabilität des Ringsystems durch die Doppelbindung zwischen C-6 und C-7 sollte durch den ankondensierten Benzolring verringert werden. Bei der Umsetzung von (67) mit Triphenylphosphan in CHCl_3 ($65^\circ\text{C}/110$ Stdn.) wurden jedoch nur die Ausgangsmaterialien zurückerhalten. Auch Erhitzen in der Schmelze auf $160 - 170^\circ\text{C}$ lieferte kein Phosphoniumsalz.

Faßt man die bisherigen Ergebnisse zusammen, so kann festgestellt werden, daß eine Wittig-Reaktion mit bicyclisch substituierten Phosphoniumsalzen nur in besonderen Fällen möglich ist:

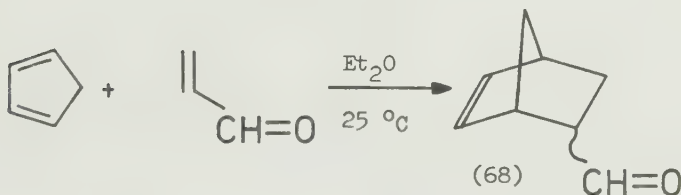
- a) die Phosphoniumsalze mit Phosphor direkt am Ringsystem können über Diels-Alder-Reaktion von Vinylphosphoniumsalzen hergestellt und anschließend in Phosphorane übergeführt werden ^{61, 63, 64}).
- b) Phosphoniumsalze mit einem C-Atom zwischen Phosphor und dem Ringsystem waren nur in wenigen Fällen herstellbar und lieferten teilweise umgelagerte Ringsysteme. Die Wittig-Reaktion gelang nicht, wenn Trialkylphosphane verwendet wurden ³).
- c) Phosphoniumsalze mit zwei oder mehr C-Atomen zwischen Phosphor und dem Ringsystem können wie normale Alkylphosphoniumsalze hergestellt werden ⁶⁶).
- d) bei Verwendung von Trialkylphosphiten anstelle von Triphenylphosphan erfolgte keine Ringumlagerung, sondern normale S_N2 -Reaktion. Die Umsetzung zu Olefinen über die Wittig-Horner-Reaktion gelang nicht ⁵⁸).

Es erscheint deshalb sinnvoller in Wittig-Reaktionen die überbrückten Systeme als Carbonylkomponente einzusetzen.

4. Wittig-Reaktionen mit Bicyclo[2.2.1]heptensystemen

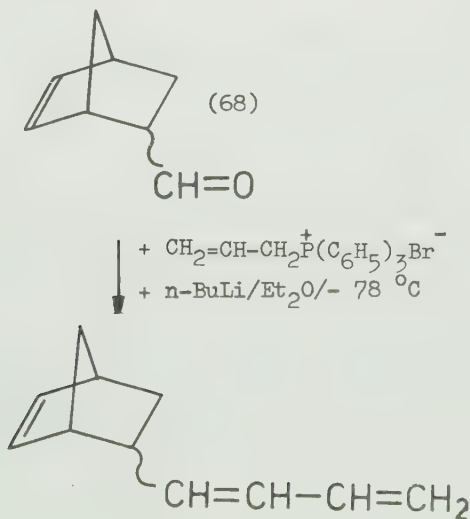
4.1. 2-Formylbicyclo[2.2.1]-5-hepten (68)

Das Ausgangsmaterial ist leicht durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und Acrolein zugänglich ⁸⁹⁾. Es fällt allerdings als exo,endo-Gemisch an, aus dem nur schlecht die jeweils reinen Komponenten zu isolieren sind ⁹⁰⁾. Deshalb wurde immer mit dem Gemisch gearbeitet.



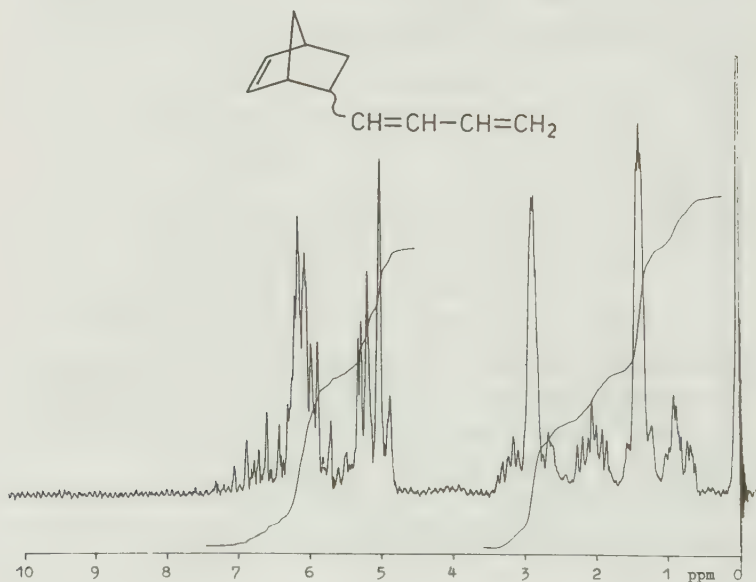
Im ¹H-NMR-Spektrum kann der Anteil des jeweiligen Isomeren in der Mischung durch das Intensitätsverhältnis der Aldehydprotonen bestimmt werden (9,75 ppm: d, 1 H, exo-Aldehyd, 22%; 9,37 ppm: d, 1 H, endo-Aldehyd, 78 %).

4.1.1. Umsetzung mit Allylidentriphenylphosphoran



Die Aufarbeitung lieferte eine farbl. Flüssigkeit, die nach gaschromatographischen Untersuchungen ein Gemisch aus einem Hauptprodukt und drei Komponenten in geringerer Konzentration darstellt.

¹H-NMR-Spektrum



7,2 - 4,8 ppm: komplexes Muster der Olefinsignale

3,1 ppm: H-2_x

2,9 ppm: H-1, H-4

2,0 ppm: H-3_x

1,4 ppm: H-7_s, H-7_a

0,9 - 0,7 ppm: H-3_n

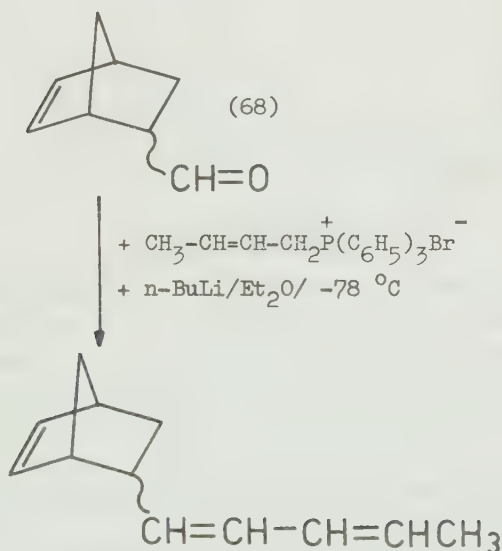
Die Integration ergibt ein Intensitätsverhältnis von Olefinprotonen:aliphatische Protonen = 7:7.

Im IR-Spektrum sind neben den C-H-Valenz- und Deformations-schwingungen die out-of-plane-Schwingung der Vinylgruppe (1000 cm^{-1} und 900 cm^{-1}) sowie die out-of-plane-Schwingung der (Z)-C,C-Doppelbindung zu sehen.

Das Massenspektrum zeigt das Molekülion bei $m/e = 146$ sowie neben der Abspaltung von C_2H_5 (-29) vor allem die Fragmente der Retro-Diels-Alder-Spaltung bei $m/e = 80$ (-66; C_5H_6) und bei $m/e = 66$ (-80; C_6H_8).

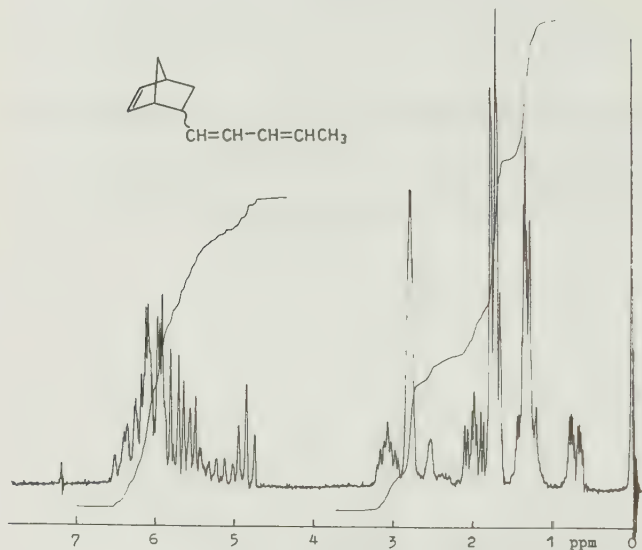
4.1.2. Umsetzung mit 2-Butenylidentriphenylphosphoran

Unter den gleichen Bedingungen wie bei (4.1.1.) wurde (68) mit dem Ylid des 2-Butenyltriphenylphosphoniumbromids umgesetzt:



Das nach der Aufarbeitung erhaltene farbl. Öl wurde gaschromatographisch auf seine Zusammensetzung untersucht. Bei Verwendung einer 50 m Glaskapillare (SE 30) konnten mindestens 5 Komponenten nachgewiesen werden (Anteil in der Reihenfolge der Retentionszeiten: 9,1 %; 50 %; 8,1 %; 12,5 %; 20,3 %). Auf einer gepackten analytischen Säule (5 % Carbowax 20 M) war nur ein Signal zu sehen. Eine Trennung über präparative Gaschromatographie war nicht möglich.

¹H-NMR-Spektrum



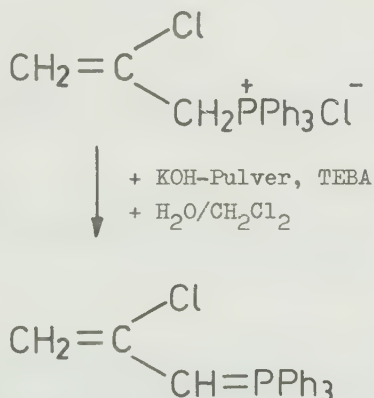
Der charakteristische aliphatische Teil des Spektrums entspricht dem aus (4.1.1.), lediglich bei 1,77 ppm erscheinen die Signale der allylständigen CH₃-Gruppe. Das System der Olefinprotonen absorbiert zwischen 4,67 ppm und 6,63 ppm, wobei die endocyclische Doppelbindung des Bicyclus wie üblich bei 6,1 ppm zu beobachten ist. Die Integration über die Olefin- bzw. Aliphatenprotonen entspricht dem erforderlichen Verhältnis 6:10.

Im IR-Spektrum sind neben den C-H-Valenzschwingungen die Deformationsschwingungen der CH₂- bzw. CH₃-Gruppen (1435 cm⁻¹, 1365 cm⁻¹; 1325 cm⁻¹) sowie die out-of-plane-Schwingungen der C,C-Doppelbindungen zu sehen (970 cm⁻¹; 935 cm⁻¹: E-Doppelbindung; 705 cm⁻¹; 695 cm⁻¹: Z-Doppelbindung).

Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion bei m/e = 160 die intensiven Signale der Fragmente aus Retro-Diels-Alder-Spaltungen (m/e = 94: -C₅H₆, Cyclopentadien; m/e = 66: -94, C₇H₁₀).

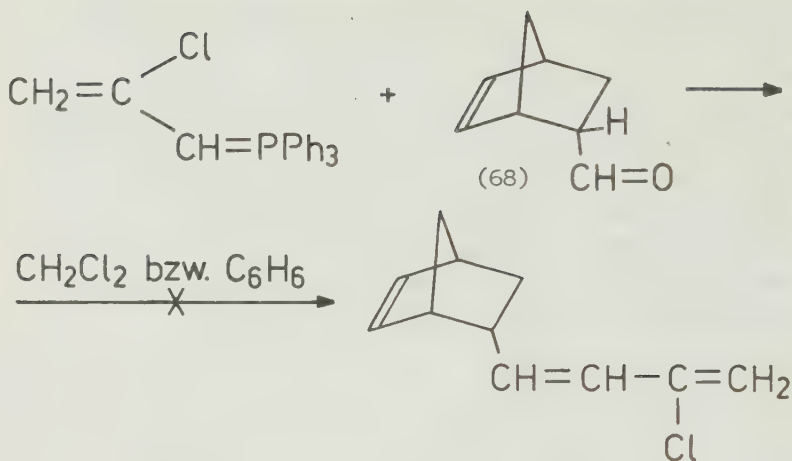
4.1.3. Umsetzung mit 2-Chlorallyldentriphenylphosphoran

Aus 2-Chlorallyltriphenylphosphoniumchlorid kann bereits mit relativ schwachen Basen das entsprechende Phosphoran erzeugt werden, das als moderiertes Ylid bezeichnet werden kann. Es wurde versucht in Anlehnung an die Literatur⁶⁸⁾ eine Wittig-Reaktion unter Phasentransferkatalyse durchzuführen. In CH_2Cl_2 mit KOH-Pulver als Base und TEBA (Triethylbenzylammoniumchlorid) als Katalysator konnte das Ylid erzeugt werden (tiefrote Lösung).



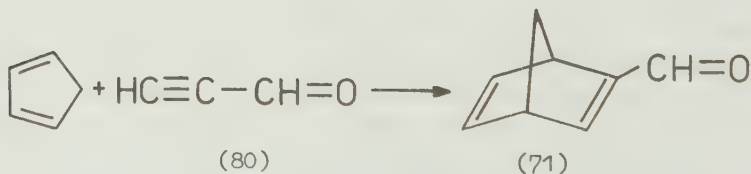
Die Zugabe des Aldehyds (68) ergab jedoch keine Entfärbung der organischen Phase. Auch bei längerem Kochen ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/40^\circ\text{C}/23$ Stdn.; Benzol/ $80^\circ\text{C}/18$ Stdn.) konnte der Aldehyd nicht zur Reaktion gebracht werden.

Das Ausbleiben der Wittig-Reaktion in diesem Fall kann durch die sterische Hinderung der Aldehyd-Gruppe einerseits sowie die verminderte Reaktivität des Ylids andererseits erklärt werden.



4.2. Wittig-Reaktionen von 2-Formylbicyclo[2.2.1]-
-2,5-heptadien (71)

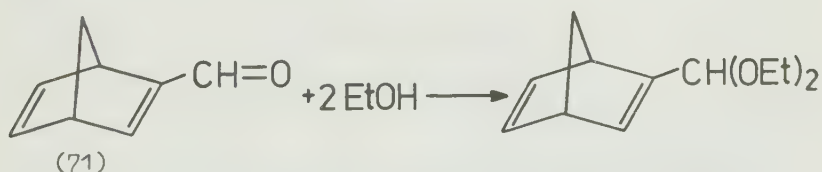
Die Darstellung dieser Carbonylverbindung erfolgt durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien und Propargylaldehyd:



Die in der Literatur beschriebenen Synthesen von (80) verlaufen über mehrere Stufen (Bromaddition an Acrolein, Bildung des Diethylacetals, Eliminierung von 2 Mol HBr, Verseifung des Diacetals zum freien Aldehyd)⁹¹⁾ oder versuchen, aus Propargylalkohol durch Oxidation⁹²⁾ den Aldehyd zu gewinnen. Dabei muß er schnell aus der Reaktionsmischung entfernt werden, um eine Weiteroxidation zur Carbonsäure zu vermeiden. Allen Methoden gemeinsam ist eine relativ geringe Gesamtausbeute.

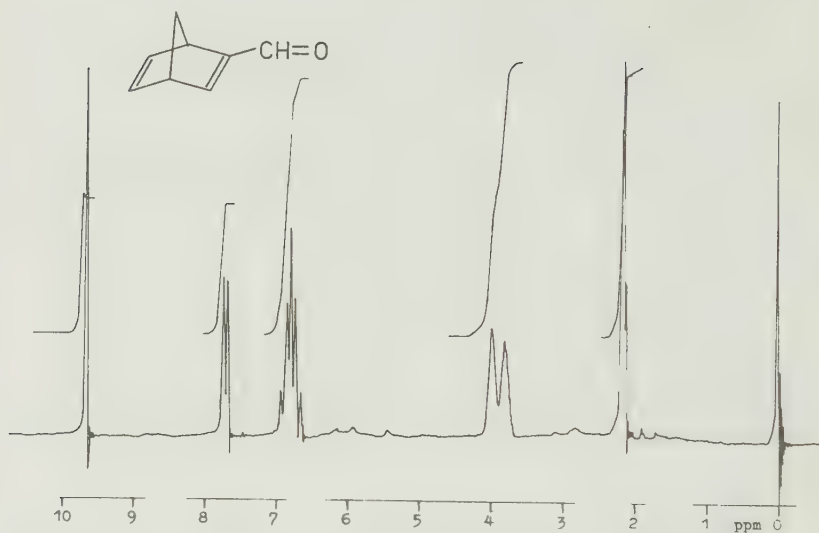
Eine vor kurzem erschienene Veröffentlichung russischer Autoren ⁹³⁾ beschreibt eine 2-Phasen-Oxidation in 2-Butanon mit $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ in 91-proz. Ausbeute. Die nach dieser Methode erforderliche Trennung des Aldehyds von den eingesetzten Lösungsmitteln gelang jedoch auch durch Verwendung von Spiegel- bzw. Drehbandkolonnen nicht vollständig. Es erwies sich als vorteilhafter auf die Reinigung zu verzichten und die nachfolgende Diels-Alder-Reaktion in denselben Lösungsmitteln durchzuführen.

Die Substanz (71) besitzt einen stechenden, leicht süßlichen Geruch und ein dem Acrolein sehr ähnliches chemisches Verhalten. Bei der Destillation im Hochvakuum kam es bei Erwärmung im Ölbad über 100°C zu einer Explosion infolge von Polymerisation bzw. Zersetzung. Mit Ethanol reagiert (71) schon bei Raumtemperatur unter Selbsterwärmung zum Diethylacetal:



Bei längerem Stehen bei Raumtemperatur erfolgt allmähliche Polymerisation oder Polyaddition zu farblosen, zähflüssigen Ölen.

^1H -NMR-Spektrum von (71)



9,63 ppm: s, 1 H, $\text{CH}=\text{O}$

7,66 ppm: d, 1 H, H-3

6,77 ppm: m, 2 H, H-5, H-6

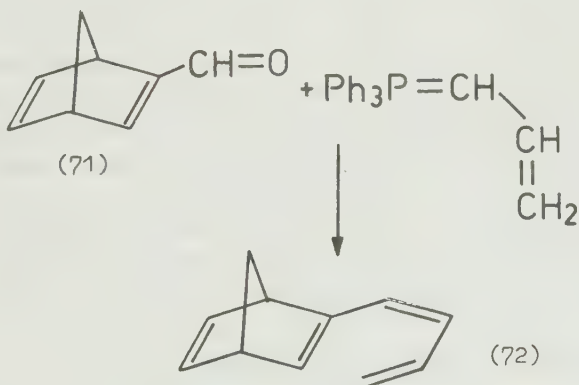
3,97 ppm: m, 1 H, H-1

3,77 ppm: m, 1 H, H-4

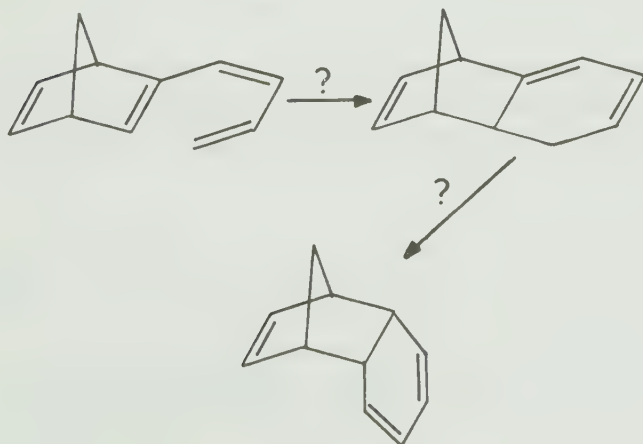
2,13 ppm: m, 2 H, H-7 (CH_2 -Brücke)

4.2.1. Umsetzung mit Allylidentriphenylphosphoran

Die Umsetzung von 2-Formyl-2,5-norbornadien (71) mit dem Ylid des Allyltriphenylphosphoniumbromids führt formal zu einem interessanten bicyclischen Olefin. Bei entsprechender Durchführung der Reaktion (salzfreies Medium, tiefe Temperaturen) sollte überwiegend Z-Konfiguration der neugeknüpften Doppelbindung auftreten:



Das entstehende konjugierte, offenkettige Trien-System sollte daraufhin untersucht werden, ob es Cyclisierungsreaktionen eingehen kann, z. B.



Die Wittig-Reaktion wurde in THF bei -78°C mit Natrium-bis-(trimethylsilyl)-amid als Base durchgeführt. Bei der Aufarbeitung der sich nur sehr langsam entfärbenden Lösung fielen größere Mengen an polymeren, gummiartigen Produkten an. In den petroletherlöslichen Anteilen konnte das gewünschte Produkt massenspektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

4.2.2. Umsetzung mit 2-Butenylidentriphenylphosphoran

Die Umsetzung des Aldehyds (71) mit 2-Butenylidentriphenylphosphoran erfolgte einmal in THF mit $n\text{-BuLi}$ als Base sowie in einem zweiten Versuch mit KOH -Pulver und TEBA (Triethylbenzylammoniumchlorid) als Katalysator, wobei die Ylid-Lösung filtriert wurde. Bei der Aufarbeitung konnte jedoch nur polymeres Material isoliert werden, das gewünschte Produkt ($m/e = 168$, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$) war massenspektroskopisch nicht nachzuweisen.

4.2.3. Umsetzung mit Cinnamylidentriphenylphosphoran

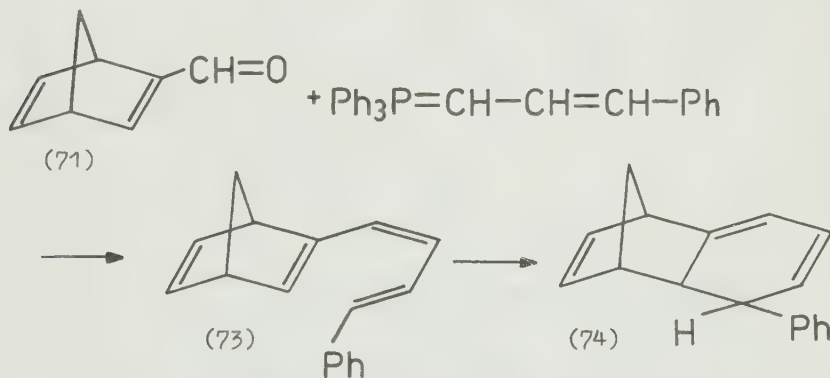
Nach den bisherigen Erfahrungen mußte angenommen werden, daß der Aldehyd (71) als substituiertes Acrolein offensichtlich sehr empfindlich gegen stark basische Bedingungen reagiert und meist polymerisiert, bevor es zu einer Wittig-Reaktion kommt. Es wurde deshalb versucht sowohl ein etwas weniger reaktives Ylid als auch ein möglichst salzfreies Medium zu verwenden. Ein Versuch mit Natriumethanolat als Base in Ethanol als Lösungsmittel scheiterte, da der Aldehyd sehr schnell das Diethylacetal bildete und damit für die Wittig-Reaktion blockiert war.

Ein weiterer Ansatz in THF bzw. Dioxan, jeweils mit Kalium-tert.-Butanolat als Base, ergab ein Gemisch aus vier Substanzen, wobei die erwartete Substanz NMR-spektroskopisch und gaschromatographisch nicht nachgewiesen werden konnte. Bei der Verwendung von Kalium-tert.-Butanolat in CH_2Cl_2 ergab sich nach der Aufarbeitung ebenfalls ein Gemisch aus drei Substanzen, das durch präparative Gaschromatographie

getrennt wurde. Die einzelnen Fraktionen wurden sowohl NMR- als auch massenspektroskopisch untersucht, die gewünschte Verbindung konnte jedoch nicht gefunden werden.

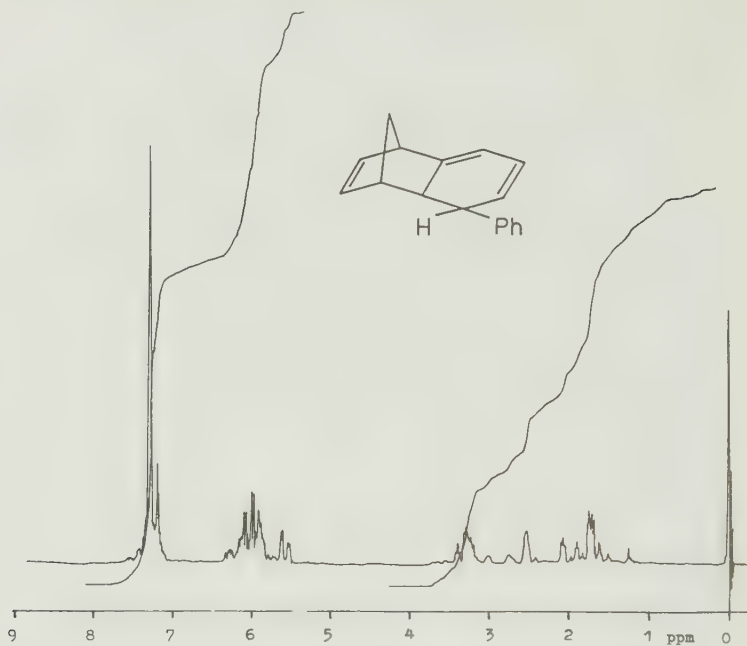
Erstaunlicherweise gelang es, mit n-BuLi als Base nach der Wittig-Reaktion eine farblose Flüssigkeit zu isolieren, die im Massenspektrum das erwartete Molekölion $m/e = 220$ aufwies. Untersuchungen mit Hilfe von Gaschromatographie und GC/MS zeigten, daß ein Gemisch aus zwei Substanzen entstanden war, die beide die gleiche Molekülmasse besitzen, also Isomere darstellen. Das Mengenverhältnis betrug etwa 96:4.

Aufgrund der spektroskopischen Daten kann folgender Reaktionsverlauf angenommen werden:



Das normale Wittig-Produkt (73) lagert sich unter den Bedingungen der Isolierung (Vakuumdestillation bzw. Chromatographie an Aluminiumoxid) in das cyclisierte Produkt (74) um.

^1H -NMR-Spektrum von (74) in CDCl_3



7,3 ppm: m, 5 H, aromatische Protonen

6,3 -

5,5 ppm: m, 5 H, Olefinprotonen (H-3, H-4, H-5, H-9, H-10)

3,5 -

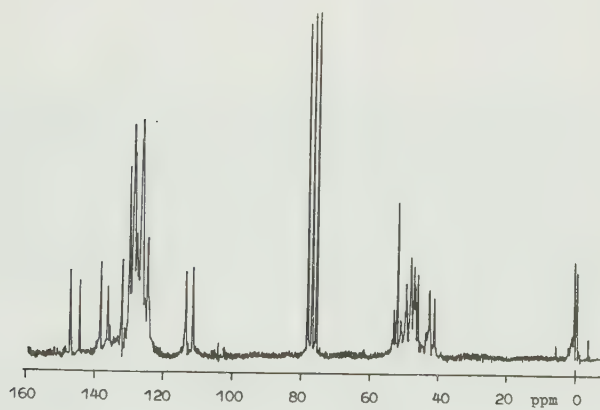
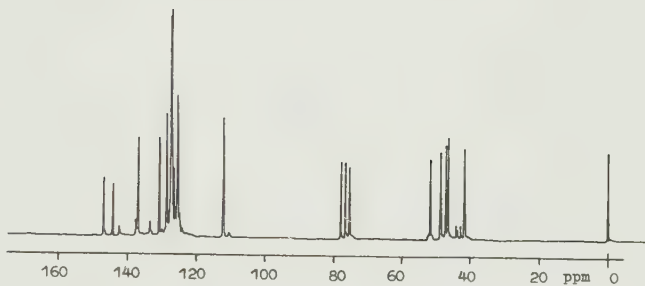
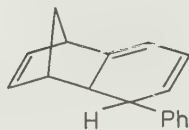
3,1 ppm: m, 2 H, H-1, H-8

2,5 ppm: m, 1 H, H-6

2,1 -

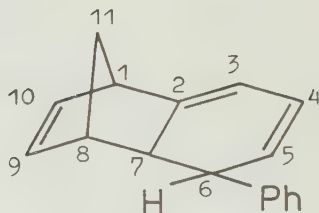
1,5 ppm: m, 3 H, H-7, H-11_s, H-11_a

^{13}C -NMR-Spektrum von (74) in CDCl_3 , unten off resonance



Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (off Resonance)

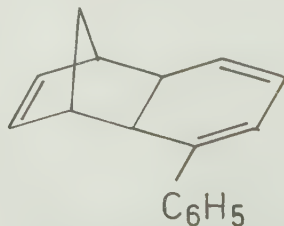
- 147,70 ppm: C-2 (s)
- 145,03 ppm: C-1' (s)
- 137,81 ppm: C-9 (d)
- 131,66 ppm: C-10 (d)
- 129,56 ppm: C-3 (d)
- 128,35 ppm: C-2' (d)
- 128,10 ppm: C-3' (d)
- 127,86 ppm: C-4' (d)
- 126,32 ppm: C-4 (d)
- 113,03 ppm: C-5 (d)
- 52,21 ppm: C-11 (t)
- 49,08 ppm:)
- 47,53 ppm: C-1, C-8, C-6 (jeweils d)
- 46,84 ppm:)
- 42,07 ppm: C-7 (d)



Massenspektrum:

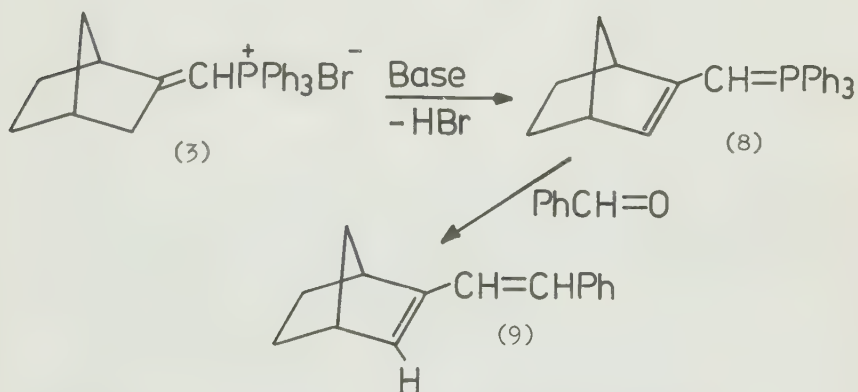
Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekülion bei $m/e = 220$ vor allem den Basispeak bei $m/e = 154$. Dieses Fragment entsteht durch Retro-Diels-Alder-Spaltung des Ausgangsmoleküls. Aus den zahlreichen Abspaltungen von Wasserstoff (-1 ; H) aus den einzelnen Fragmentationen kann man die starke Cyclisierungs- bzw. Aromatisierungstendenz des untersuchten Systems ablesen.

Die im Gaschromatogramm noch vorhandene zweite Komponente zeigt bei GC/MS-Untersuchungen ein anderes Fragmentierungsmuster. Hier überwiegt die Retro-Diels-Alder-Spaltung vor allen anderen beim Hauptprodukt noch beobachteten Fragmentierungen. Daraus kann gefolgert werden, daß das Nebenprodukt die folgende Struktur besitzt:



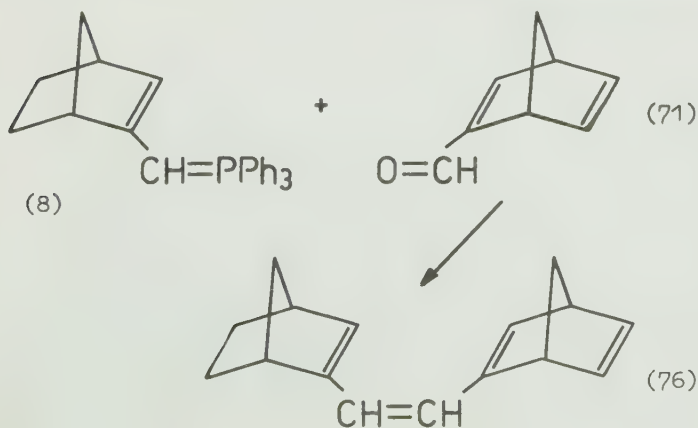
4.2.4. Umsetzung mit Bicyclo[2.2.1]-2-hepten-2-yl-methylentriphenylphosphoran

In früheren Arbeiten ²⁾ war das aus der Reaktion von 2-Brommethyl-5-norbornen mit $P(C_6H_5)_3$ entstandene Phosphoniumsalz (3) zur Unterstützung der Strukturaufklärung lediglich mit Benzaldehyd umgesetzt worden:

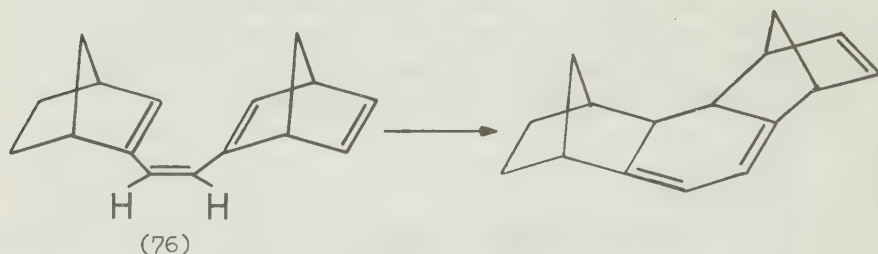


Beim entstandenen Olefin (9) konnten keine Cyclisierungsreaktionen beobachtet werden, da hierfür eine Aufhebung des aromatischen Zustands im Benzolring erforderlich gewesen wäre.

Es erschien deshalb reizvoll, anstelle von Benzaldehyd 2-Formyl-2,5-norbornadien (71) einzusetzen:



Bei einem Ringschluß des konjugierten all-(Z)-Triensystems (76) wäre eine Vorstufe zu einem Benzol mit zwei ankondensierten Norbornengerüsten zu erwarten:



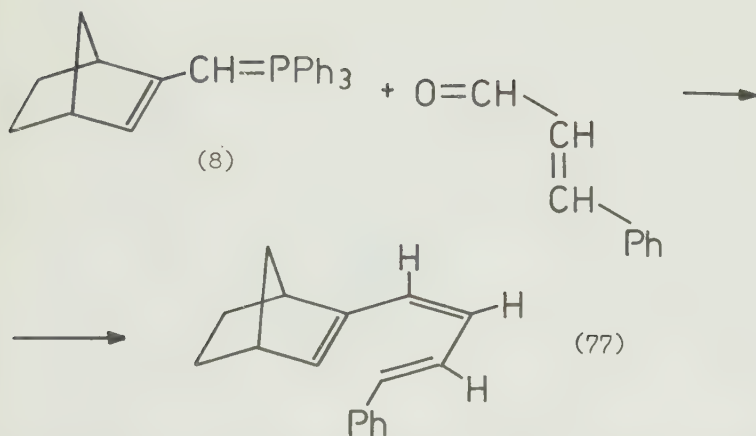
Um eine Z-Verknüpfung in der Wittig-Reaktion zwischen (8) und (71) zu begünstigen, wurde das Ylid (9) durch Einwirkung von Natrium-bis(trimethylsilyl)-amid in THF auf das Phosphoniumsalz (3) erzeugt. Die Zugabe des Aldehyds (71) erfolgte bei -80°C . Nach der Aufarbeitung wurde eine farblose Flüssigkeit isoliert, die sich als Gemisch aus mindestens fünf Substanzen erwies. Im ^1H -NMR-Spektrum konnten die Signale der erwarteten Verbindung nicht gefunden werden.

Ein weiterer Ansatz mit $n\text{-BuLi}$ als Base ergab ebenfalls kein günstigeres Ergebnis.

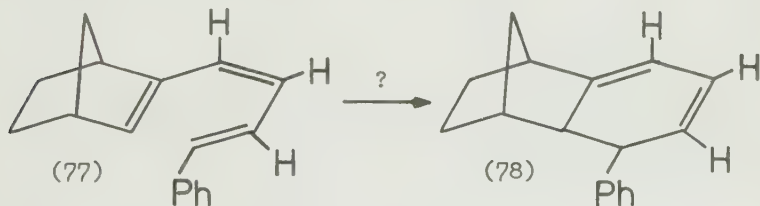
4.3. Wittig-Reaktion von Bicyclo[2.2.1]-2-hepten-2-yl-methylentriphenylphosphoran

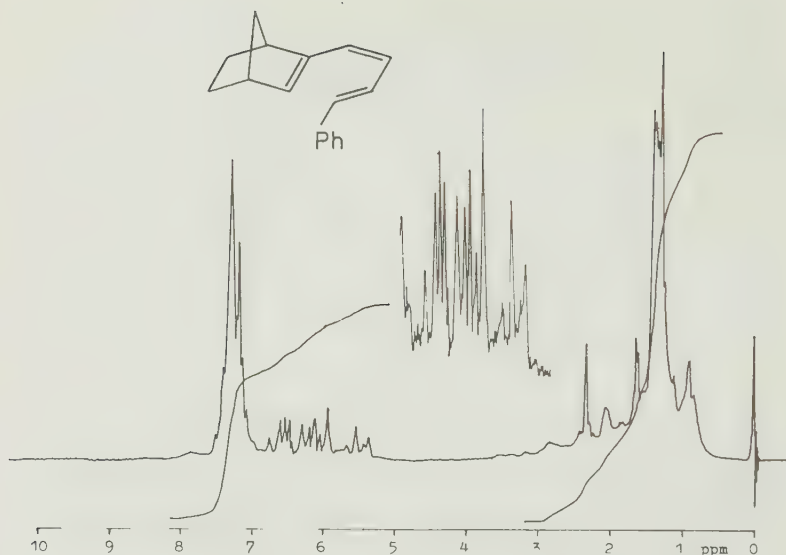
4.3.1. mit Zimtaldehyd

Wie unter (4.2.4.) beschrieben, wurde aus dem Salz (3) mit $n\text{-BuLi}$ als Base in THF das Ylid (8) hergestellt und bei Raumtemperatur die entsprechende Menge Zimtaldehyd zugegeben. Nach der Aufarbeitung ergab sich ein Gemisch aus mehreren Substanzen, das präparativ nicht getrennt werden konnte. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte die Aromatensignale (7,07 ppm - 7,5 ppm), ein breites Olefinsystem (5,3 ppm - 6,73 ppm) sowie wenig aufgelöste Aliphatensignale (0,9 ppm - 2,3 ppm). Die Integration ergab ein Verhältnis $H_{\text{ar}} : H_{\text{ol}} : H_{\text{al}} = 6 : 3 : 16$.



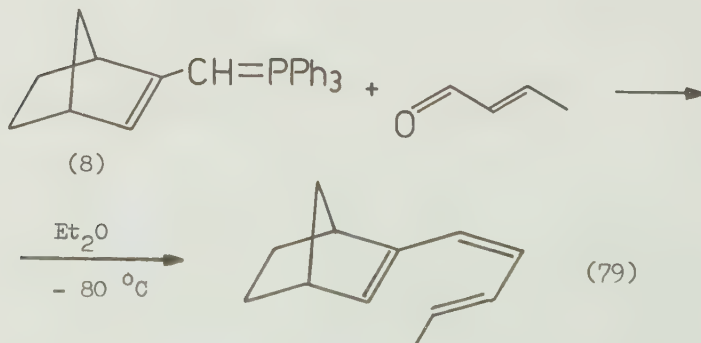
Aufgrund der Form des Olefinsignals kann auf das Vorliegen der Verbindung (77), aber auch eines eventuellen Ringschlußproduktes geschlossen werden. Ein Beweis war ohne Isolation der Reinsubstanzen nicht möglich.





4.3.2. mit Crotonaldehyd

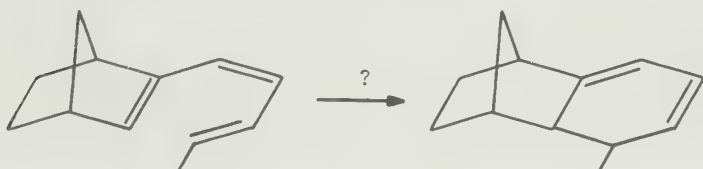
Die Umsetzung des Ylids (8) mit (E)-Crotonaldehyd erfolgte in Diethylether bei -80°C .



Die nach dem Aufarbeiten erhaltene farblose Flüssigkeit wurde gaschromatographisch untersucht. Es war ein Gemisch aus mindestens fünf Substanzen entstanden, das durch präparative Gaschromatographie nicht getrennt werden konnte.

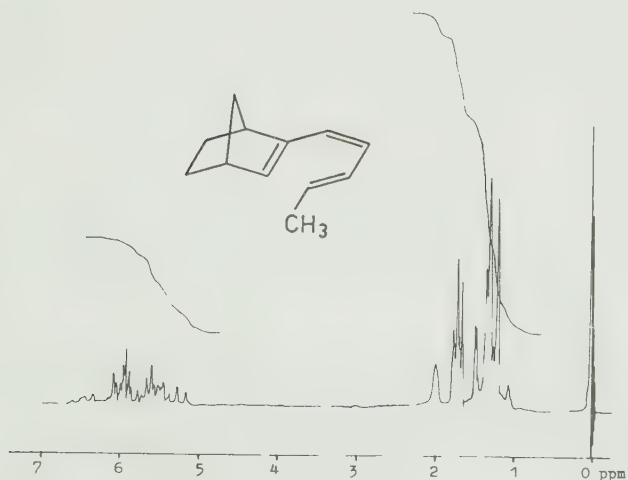
Im Massenspektrum war das erforderliche Molekülion bei $m/e = 160$ mit dem entsprechenden Fragmentierungsmuster vorhanden.

Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man ein breites Olefinsignal (5,13 ppm - 6,63 ppm) sowie eine Gruppe von nicht einzeln zuzuordnenden Aliphatensignalen (1,05 ppm - 2,07 ppm). Das Integrationsverhältnis von $\text{H}_{\text{ol}}:\text{H}_{\text{al}} = 40:135$ entspricht nicht dem der gewünschten Substanz (5:11), sodaß neben den (Z)/(E)-Isomeren eventuell auch ringgeschlossene Produkte enthalten sein können, die weniger Olefin- und mehr Aliphatenprotonen besitzen:



$\text{H}_{\text{ol}}:\text{H}_{\text{al}} = 5:11$

$\text{H}_{\text{ol}}:\text{H}_{\text{al}} = 3:13$



ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche, aus Triphenylphosphan und substituierten überbrückten Systemen Phosphoniumsalze für eine Wittig-Reaktion zu erhalten, waren nur in wenigen Fällen erfolgreich.

Bei den untersuchten Bicyclo[2.2.1]heptan- bzw. Bicyclo[2.2.2]octanderivaten wurde die Substitution eines Halogens durch $P(C_6H_5)_3$ nicht beobachtet. Lediglich bei Bicyclo[3.2.1]octanderivaten konnten Phosphoniumsalze erhalten werden, wobei es jedoch teilweise zu Gerüstumlagerungen kam. Wegen der stets sehr geringen Ausbeute sind diese Umsetzungen präparativ nicht interessant. Wurde Triphenylphosphan durch Triethylphosphit ersetzt, so konnte in zwei Fällen das Phosphonat mit nicht-umgelagertem Ringgerüst hergestellt werden. Die Synthese von Olefinen über eine Wittig-Horner-Reaktion gelang jedoch nicht.

Für Wittig-Reaktionen an überbrückten Verbindungen ist es deshalb sinnvoller, das bicyclische System als Carbonylkomponente einzusetzen.

So wurden Umsetzungen von 2-Formylbicyclo[2.2.1]-5-hepten (68) bzw. 2-Formylbicyclo[2.2.1]-2,5-heptadien (71) mit α,β -ungesättigten Alkylidentriphenylphosphoranen durchgeführt. Auf diese Weise wird der Zugang zu Bicyclo[2.2.1]-heptenderivaten möglich, die an konjugierte Olefine gebunden sind.

Wenn durch die Wittig-Reaktion ein konjugiertes Triensystem entstand, traten teilweise Cyclisierungen ein und ergaben methylenüberbrückte, partiell hydrierte Naphthalinsysteme.

Die hier verwendeten Verbindungen hatten jeweils eine Kohlenstoff-Brücke gemeinsam.

Für weitere Untersuchungen erscheint es interessant,

Substanzen mit Sauerstoff- bzw. Stickstoffbrücke in der gleichen Weise einzusetzen und das Verhalten gegenüber einer Substitution durch Triphenylphosphan bei veränderten sterischen und elektronischen Verhältnissen zu prüfen. Die relativ leichte Entfernbarekeit dieser Brücken bietet zusätzliche synthetische Aspekte bezüglich der Aromatisierung der eventuell entstehenden cyclischen Olefin-systeme.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeines

Die angegebenen Schmelz- bzw. Siedepunkte sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit Beckman-Spektrometern Aculab 1 und Aculab 3 aufgenommen, die Massenspektren mit einem Atlas CH-4 bzw. einem Varian-MAT 311 A - Spektrometer und die Gaschromatogramme mit den Geräten Sigma 1 bzw. 990 (Perkin-Elmer) sowie Packard 427 und Hewlett-Pachard 5750. Die Kernresonanzspektren wurden mit JEOL-JNM-PMX, 60 MHz bzw. JEOL PS-100- Spektrometern der Fa. Japan Electron Optics Laboratory Co., Tokio, gemessen. Bei den Protonenspektren diente jeweils TMS als innerer Standard. Alle chemischen Verschiebungen werden in δ -Werten angegeben.

1. exo,endo-2-Brommethyl-5-norbornen (1) ⁶⁹⁾

29,4 g Dicyclopentadien (223 mM) und 57,2 g Allylbromid (473 mM) werden im Druckrohr 8 Stdn. auf 170 °C erhitzt. Die entstandene braune Flüssigkeit wird i. Vak. destilliert. Man erhält eine farbl. klare Flüssigkeit von charakteristischem Geruch und dem Siedebereich 90 - 106 °C/16 Torr (2 Isomere, destillativ nicht trennbar).

Ausbeute: 55,5 g (62,7 % d. Th.)

berechnet: C = 51,34; H = 5,88

gefunden: C = 51,46; H = 6,00

2. 5-Norbornen-2-ylmethyldiethylphosphonat (14)

In einem 100 ml Rundkolben mit Claisenaufsatz, Luftkühler und Tropftrichter werden 10 g (60 mM) Triethylphosphit zum schwachen Sieden erhitzt. Man tropft langsam 5,6 g (30 mM) exo,endo-2-Brommethyl-5-norbornen (1) zu und erhitzt noch über Nacht unter Rückfluß. Die entstehende goldgelbe Flüssigkeit wird destilliert und ergibt ein farbl. Öl.

Sdp. = 98 - 105 °C/0,2 Torr

Ausbeute: 4,6 g = 18,9 mM (63 % d. Th.)

berechnet: C = 59,01; H = 8,66

gefunden: C = 58,88; H = 8,83

3. endo-2-Carbomethoxy-5-norbornen

Die Darstellung erfolgte nach der in der Literatur ²⁶⁾ angegebenen Methode mit Katalyse durch $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. In 1,5 ltr. trockenes CH_2Cl_2 werden 86 g (1 M) Acrylsäuremethylester gegeben. Man fügt 20,8 g (0,1 M) $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ⁹⁴⁾ zu und kühlt auf -70°C ab. Unter Rühren tropft man ein Gemisch aus 132 g (2 M) Cyclopentadien ⁴⁾ und dem gleichen Volumen CH_2Cl_2 innerhalb von 4 Stdn. zu. Dabei soll die Temperatur nicht über -70°C ansteigen. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird auf Eis gegossen, die organ. Phase mit Natriumsulfat getrocknet, eingeengt und destilliert. Man erhält eine intensiv süßlich riechende, klare, farbl. Flüssigkeit.

Sdp. = $86-89^\circ\text{C}/16$ Torr

Ausbeute: 124 g = 0,817 M (81,7 % d. Th.)

berechnet: C = 71,05; H = 7,89

gefunden: C = 71,31; H = 8,03

4. endo-2-Hydroxymethyl-5-norbornen (15) ⁴⁾

60 g (395 mM) endo-2-Carbomethoxy-5-norbornen in 200 ml absol. Ether werden so zu 10 g LiAlH_4 in 120 ml absol. Ether getropft, daß der Ether schwach siedet. Man erhitzt noch so lange unter Rückfluß, bis gaschromatographisch kein Ester mehr nachgewiesen werden kann (7 Tage). Unter Eiskühlung wird mit Eiswasser, Wasser und halbkonz. Salzsäure zersetzt und die beiden Phasen getrennt. Die organ. Phase wird mit Bicarbonatlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, eingeengt und i. Vak. destilliert. Man erhält eine klare farbl. Flüssigkeit von würzigem Geruch.

Sdp. = 104 - 105 °C/16 Torr

Ausbeute: 43 g = 347 mM (87,8 % d. Th.)

berechnet: C = 77,40; H = 9,68

gefunden: C = 77,67; H = 9,76

5. endo-2-Hydroxymethyl-5-norbornen-methansulfon-
säureester (16)

25 g (202 mM) Alkohol (15) werden in 220 ml trockenem Pyridin gelöst und im Eis/Kochsalzbad auf - 5 °C abgekühlt. Innerhalb von 2 Stdn. werden 25,44 g (222 mM) Methansulfonsäurechlorid so zugetropft, daß die Temperatur 0 °C nicht übersteigt. Es bildet ein kristalliner Niederschlag von Pyridiniumhydrochlorid. Nach 3 Stdn. im Tiefkühlfach bei - 20 °C werden die farbl. Krsitalle abgesaugt. Unter Kühlung wird das Filtrat langsam mit 10 g Eis versetzt, sodaß die Temperatur nicht über 5 °C steigt. Dann gießt man auf Wasser, extrahiert mit CHCl_3 und trocknet über Nacht mit Natriumsulfat. Nach dem Filtrieren und Einengen der Lösung wird i. Vak. destilliert. Man erhält neben 5,7 g nicht umgesetztem Alkohol (15) das Mesylat (16) als farbl. viskose Flüssigkeit.

Sdp. = 86 - 89 °C/0,01 Torr

Ausbeute: 12,5 g = 61,9 mM (39,8 % d. Th.)

berechnet: C = 53,44; H = 6,98

gefunden: C = 53,69; H = 7,12

6. endo-2-Jodmethyl-5-norbornen (17)

4,04 g (20 mM) Mesylat (16) werden mit 4,05 g (27 mM) NaJ in 60 ml absol. Aceton so lange unter Rückfluß erhitzt (4 Tage), bis sich kein weiteres $\text{NaOSO}_2\text{CH}_3$ mehr abscheidet. Man versetzt das Filtrat mit Wasser, ethert aus, trocknet

mit Natriumsulfat, filtriert und destilliert. Man erhält (17) als farbl. aromatisch riechende Flüssigkeit.

Sdp. = 91 - 94 °C/16 Torr

Ausbeute: 2,6 g = 11,2 mM (56 % d. Th.)

berechnet: C = 41,05; H = 4,74

gefunden: C = 41,40; H = 5,01

7. endo-2-Hydroxymethyl-5-norbornen-p-toluolsulfon-
säureester (18) ⁴⁾

33 g (266 mM) Alkohol (15) werden in 300 ml absol. Pyridin gelöst und bei 0 °C mit einer Lösung von 56 g (293 mM) Tosylchlorid in 33 ml absol. Pyridin so versetzt, daß die Temperatur unterhalb von 5 °C bleibt. Man hält noch 4 Stdn. bei 0 °C. Nach der Zugabe von 35 ml Wasser lösen sich die abgeschiedenen Kristalle von Pyridiniumhydrochlorid auf und es entsteht eine klare gelbe Lösung. Man gießt auf 450 ml Wasser, extrahiert dreimal mit 150 ml Chloroform und wäscht die vereinigten organ. Phasen mit halbkonz. Schwefelsäure pyridinfrei. Anschließend wird mit Wasser und Bicarbonatlösung säurefrei gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt eine ölige Flüssigkeit, die zu gelben Kristallen erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol erhält man das Tosylat (18) als farbl. lange Nadeln.

Schmp. = 44 °C

Ausbeute: 59,5 g = 214 mM (80,5 % d. Th.)

berechnet: C = 64,75; H = 6,47

gefunden: C = 64,46; H = 6,53

8. 3(4),8(9)-Bis(chlormethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decan (21)

19,6 g (100 mM) des tricyclischen Dialkohols (21, X = OH) werden in 100 ml CHCl_3 gelöst und mit 15,8 g (200 mM) Pyridin versetzt. Unter Rühren tropft man 30 g (250 mM) Thionylchlorid in 20 ml CHCl_3 zu, wobei die Temperatur auf 45 °C steigt. Man läßt über Nacht bei Raumtemperatur rühren und erhitzt noch 4 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung in eiskalte, halbkonz. Schwefelsäure gegossen und mit CHCl_3 extrahiert. Die organ. Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation i. Vak. ergibt die Dichloride (21, X = Cl) als farbl. Flüssigkeit.

Sdp. = 108 - 116 °C/0,05 Torr

Ausbeute: 18 g = 77,3 mM (77,3 % d. Th.)

berechnet: C = 61,81; H = 7,78

gefunden: C = 62,03; H = 7,78

9. 3(4),8(9)-Bis(hydroxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decan-
bis(p-toluolsulfonsäureester) (21, X = OTs)

In 150 ml CHCl_3 werden 95,3 g (500 mM) Tosylchlorid gelöst. Bei 0 - 5 °C tropft man eine Lösung von 49 g (250 mM) Dialkohol (21, X = OH) in 79 g (1 M) Pyridin und 100 ml CHCl_3 unter Rühren zu. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (C.7.) beschrieben. Aufgrund der vielen Stereoisomeren gelingt es nicht, einheitliche kristalline Substanzen zu erhalten. Zur weiteren Verwendung wird deshalb das Rohprodukt eingesetzt.

Ausbeute (roh): 104,8 g = 208 mM (83 % d. Th.)

12. endo,exo-2-Hydroxymethyl-exo,endo-3-methyl-
-5-norbornen (26)

20 g (147 mM) des Aldehyds (25) in 60 ml absol. Ether werden so zu 1,53 g (40 mM) LiAlH_4 in 50 ml absol. Ether getropft, daß der Ether schwach siedet. Anschließend wird noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, dann unter Eiskühlung mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure zersetzt. Man extrahiert mit Ether, wäscht mit Bicarbonatlösung und trocknet mit Natriumsulfat. Das nach dem Einengen erhaltene farbl. Öl wird ohne weitere Reinigung umgesetzt, da aus dem IR-Spektrum und der gaschromatographischen Analyse auf vollständige Reduktion geschlossen werden kann.

Ausbeute (roh): 18,8 g = 136 mM (92,5 % d. Th.)

13. endo,exo-2-Hydroxymethyl-exo,endo-3-methyl-
-5-norbornen-p-toluolsulfonsäureester (27)

46 g (333 mM) Alkohol (26) werden in 460 ml trockenem Pyridin vorgelegt und auf -5°C abgekühlt. Man gibt 69,8 g (366 mM) Tosylchlorid auf einmal zu und rührt im Eisbad noch 2 Stdn. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog (C.7.) und liefert ein viskoses Öl, das nach NMR-Analyse bereits sehr sauberes Tosylat (27) darstellt. Zur weiteren Verarbeitung wurde auf eine Reinigung verzichtet.

Ausbeute (roh): 91 g = 311 mM (93,6 % d. Th.)

14. endo,exo-2-Brommethyl-exo,endo-3-methyl-5-norbornen (23)

45 g (150 mM) des Tosylats (27) werden mit 14,8 g (170 mM) LiBr in 250 ml wasserfreiem Aceton unter Stickstoff und Rühren so lange unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein LiOTs mehr abscheidet (5 Tage). Nach dem Aufarbeiten (siehe C.6.) und der Destillation erhält man eine farbl. Flüssigkeit, deren Gaschromatogramm 4 Substanzen zeigt. Im NMR-Spektrum

erkennt man an Aldehydsignalen, daß bereits wieder Oxidation erfolgt ist. Zur weiteren Reinigung wird an Aluminiumoxid (neutral/Aktivität I, Woelm) mit CCl_4 als Laufmittel chromatographiert. Man erhält reines Bromid (23).

Sdp. = 80 - 84 °C/16 Torr

Ausbeute: 16,3 g = 81 mM (54 % d. Th.)

berechnet: C = 53,75; H = 6,52

gefunden: C = 54,02; H = 6,73

15. endo,exo-2-Carbomethoxy-exo,endo-2-methyl-5-norbornen (29)

In 100 ml absol. Benzol werden 6,7 g (50 mM) AlCl_3 suspendiert. Nach Zugabe von 5,2 ml absol. Ether entsteht eine klare gelbe Lösung. Man gibt 50 g (500 mM) Methacrylsäuremethylester zu und erhält eine intensiv gelbe Lösung. Bei Raumtemperatur werden 32 g (485 mM) Cyclopentadien, gelöst in 50 ml absol. Benzol, zuge tropft. Die Lösung erwärmt sich auf ca. 40 °C (siedendes Cyclopentadien). Nach 15 Min. wird auf Eis gegossen. Die benzol. Phase wird mit Bicarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Die Destillation i. Vak. ergibt das Gemisch der Ester (29) ⁹⁵).

Sdp. = 38 °C/0,1 Torr

Ausbeute: 55,2 g = 333 mM (66,5 % d. Th.)

Verhältnis endo:exo = 1:1 (aus NMR: OCH_3 bei 3,56/3,67 ppm)

16. endo,exo-2-Hydroxymethyl-exo,endo-2-methyl-5-norbornen (30)

50 g (301 mM) des Estergemisches (29) in 120 ml absol. Ether werden unter Rühren zu einer Suspension von 6,3 g (166 mM) LiAlH_4 in 200 ml absol. Ether getropft, sodaß sich die Lösung zum Sieden erwärmt. Nach dem Aufarbeiten (siehe C.12.) erhält man ein farbl. Öl, das beim Stehen im Kühlschrank zu Kristallen erstarrt. Die Substanz ist, wie IR- und NMR-Spektrum zeigen, sehr sauber, sodaß sie ohne zusätzliche

Reinigung weiterverarbeitet wird.

Schmp. = 40 - 42 °C (Petrolether)

Ausbeute (roh): 38,3 g = 278 mM (92,2 % d. Th.)

17. endo,exo-2-Hydroxymethyl-exo,endo-2-methyl-
-5-norbornen-p-toluolsulfonsäureester (31)

37,6 g (273 mM) Alkohol (30) und 57,1 g (300 mM) Tosylchlorid werden in 100 ml CHCl_3 und 26,1 g (330 mM) trockenem Pyridin zur Reaktion gebracht (vgl. C.7.). Nach dem Aufarbeiten (siehe C.7.) erhält man das Tosylat (31) als farbl. Kristalle (umkristallisiert aus Ethanol).

Schmp. = 59 °C

Ausbeute: 62,5 g = 214 mM (78,4 % d. Th.)

18. endo,exo-2-Brommethyl-exo,endo-2-methyl-5-norbornen (28)

30 g (103 mM) des Tosylats (31) werden mit 9,8 g (113 mM) LiBr in 130 ml wasserfreiem Aceton unter Rückfluß erhitzt, bis sich kein LiOTs mehr abscheidet (3 Tage). Die Aufarbeitung erfolgt analog (C.6.). Man erhält eine farbl. Flüssigkeit, die aus zwei Komponenten im Verhältnis 60:40 besteht (gaschromatographisch bestimmt). Die Trennung über präparative Gaschromatographie gelingt nicht.

Sdp. = 89 - 92 °C/16 Torr

Ausbeute: 9,3 g = 46,3 mM (44,9 % d. Th.)

berechnet: C = 53,75; H = 6,52

gefunden: C = 53,61; H = 6,45

10. 3(4),8(9)-Bis(jodmethyl)-
-tricyclo[5.2.1.0^{2.6}]decan (21, X = J)

41,8 g (82,9 mM) Bis-tosylat (21, X = OTs) werden in 150 ml wasserfreiem Aceton gelöst, mit einer Lösung von 33,2 g (221 mM) NaJ in 230 ml wasserfreiem Aceton versetzt und unter Rückfluß erhitzt, bis kein NaOTs mehr ausfällt (7 Tage). Nach der Aufarbeitung (siehe C.6.) wird i. Vak. destilliert. Man erhält eine gelbliche, viskose Flüssigkeit, die sich langsam dunkelbraun färbt.

Sdp. = 148 - 152 °C/0,15 Torr

Ausbeute: 22,3 g = 53,6 mM (64,7 % d. Th.)

berechnet: C = 34,64; H = 4,36

gefunden: C = 34,64; H = 4,54

11. exo,endo-2-Formyl-endo,exo-3-methyl-5-norbornen (25) ⁹⁷⁾

66 g (1 M) Cyclopentadien und 70 g (E)-Crotonaldehyd (1 M) werden in 250 ml absol. Benzol gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Nach Zugabe von 277 mg (1,46 mM) TiCl₄ wird noch 2 Stdn. im Eisbad, dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Man gießt auf Wasser, extrahiert mit Ether und wäscht die organ. Phase mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen (MgSO₄), Filtrieren, Einengen und Destillieren erhält man (25) als schwach gelbliche Flüssigkeit, die aufgrund der gaschromatographischen Analyse noch Dicyclopentadien enthält. Für die Reduktion wird das Rohprodukt verwendet.

Sdp. = 70 - 80 °C/16 Torr (Gemisch exo:endo = 18:82)

19. endo-2-exo-3-Bis(carbomethoxy)-5-norbornen ⁹⁶⁾

28 g (194 mM) Fumarsäuredimethylester werden in 150 ml CH_2Cl_2 gelöst. In die siedende Lösung tropft man 13,2 g (200 mM) Cyclopentadien und erhitzt weitere 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Einengen i. Vak. und Destillation erhält man das Diels-Alder-Addukt als farbl. Flüssigkeit.

Sdp. = 90 - 110 °C/0,8 - 1,2 Torr

Ausbeute: 34,7 g = 165 mM (85,2 % d. Th.)

berechnet: C = 62,86; H = 6,67

gefunden: C = 62,57; H = 6,79

20. endo-2-exo-3-Bis(hydroxymethyl)-5-norbornen ⁹⁸⁾

30 g (143 mM) des Diesters (C.19.) in 60 ml absol. Ether werden zu einer Suspension von 6 g (158 mM) LiAlH_4 in 200 ml absol. Ether unter Rückfluß zugetropft. Man erhitzt über Nacht und arbeitet auf (siehe C.12.). Der nach der Destillation erhaltene Dialkohol stellt eine farbl. viskose Flüssigkeit dar, die beim Stehen kristallisiert.

Sdp. = 153 °C/2,5 Torr

Schmp. = 78 °C

Ausbeute: 16,3 g = 105 mM (74 % d. Th.)

21. endo-2-exo-3-Bis(hydroxymethyl)-5-norbornen-
bis(p-toluolsulfonsäureester) ⁹⁹⁾

15,4 g (0,1 M) des Dialkohols (C.20.) werden in 100 ml CHCl_3 und 20 ml trockenem Pyridin gelöst und bei - 5 °C unter Kühlung mit Eis/Kochsalz mit 42 g (0,22 M) Tosylchlorid versetzt. Man rührt noch 1 Stde bei - 5 °C, dann über Nacht bei Raumtemperatur. Nach dem Aufarbeiten (siehe C.7.) erhält man das Bis-tosylat als farblose Kristalle (umkristallisiert aus Methanol).

Schmp. = 90 °C

Ausbeute: 37,9 g = 82 mM (82,0 % d. Th.)

22. endo-2-exo-3-Bis(brommethyl)-5-norbornen (32)

36,8 g (79,7 mM) des Bis-tosylats (C.21.) werden mit 16,25 g (187 mM) wasserfreiem LiBr in 150 ml trockenem Aceton 66 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Aufarbeiten (siehe C.6.) erhält man das Dibromid (32) durch Destillation i. Vak. als gelbes, tränenreizendes Öl, das durch Chromatographie an Aluminiumoxid (neutral/Aktivität I, Woelm) von noch enthaltenem Diester gereinigt wird.

Sdp. = 95 °C/0,05 Torr

Ausbeute: 12,5 g = 44,8 mM (56,3 % d. Th.)

berechnet: C = 38,61; H = 4,32

gefunden: C = 38,45; H = 4,50

23. endo-2-Brommethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlor-5-norbornen (33)

27,3 g (0,1 M) Hexachlorcyclopentadien und 14,9 g (0,12 M) Allylbromid werden in 50 ml Dioxan unter Stickstoff zum Sieden erhitzt (88 Stdn.). Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibende braune Öl wird in Methanol aufgenommen. Bei - 25 °C erfolgt langsame Bildung von hellbraunen Kristallen, die aus Ethanol umkristallisiert werden ⁷⁰⁾.

Schmp. = 78 °C

Ausbeute: 22,6 g = 56,9 mM (56,9 % d. Th.)

24. endo-2-Brommethyl-7,7-dimethoxy-1,4,5,6-tetrachlor-
-5-norbornen (34)

24,8 g (0,1 M) Dimethoxytetrachlorcyclopentadien (35) ¹⁰⁰⁾
und 12,4 g (0,1 M) Allylbromid werden unter Stickstoff
zum Sieden erhitzt (24 Stdn.). Das entstandene braune Öl
wird in Methanol aufgenommen. Man erhält farbl. Kristalle ⁷¹⁾
des Cycloaddukts (34).

Schmp. = 62 °C

Ausbeute: 31,1 g = 84,3 mM (84,3 % d. Th.)

25. 3,4-Benzo-1,7,8,9,10,10-hexachlordicyclopentadien ⁷²⁾

29 g (250 mM) Inden und 68 g (249 mM) Hexachlorcyclopenta-
dien werden ohne Lösungsmittel in einem Rundkolben mit
Rückflußkühler im Ölbad auf 100 °C erhitzt. Die Innentempe-
ratur steigt langsam auf etwa 120 °C, dann sehr schnell bis
215 °C (Sdp. von Inden). Der Kolbeninhalt färbt sich braun.
Beim Abkühlen entsteht ein dicker Kristallbrei des Addukts,
der aus Aceton/Methanol umkristallisiert wird.

Schmp. = 153 °C

Ausbeute: 86,8 g = 225 mM (89,3 % d. Th.)

26. 3,4-Benzo-5-bromo-1,7,8,9,10,10-hexachlor-
-dicyclopentadien (36)

11,7 g (30 mM) des Addukts (C.25.) werden mit 6,6 g (37,5 mM)
N-Bromsuccinimid in 165 ml trockenem CCl₄ 20 Stdn. unter
Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des oben schwimmenden
Succinimids und dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt
das Bromierungsprodukt (36) als kristalline Masse, die aus
Ethanol umkristallisiert wird.

Schmp. = 100 °C

Ausbeute: 12,6 g = 26,9 mM (89,7 % d. Th.)

berechnet: C = 35,94; H = 1,51

gefunden: C = 35,58; H = 1,17

27. Pentachlorcyclopentadien (38) ⁷³⁾

Zu einer Lösung von 54,6 g (0,2 M) Hexachlorcyclopentadien in 50 ml Aceton wird unter Rühren eine Lösung von 46 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 200 ml Aceton zugetropft. Die Lösung verfärbt sich von gelb nach dunkelrot und erwärmt sich zum Sieden. Nach der Zugabe läßt man unter Rühren abkühlen und gießt in 500 ml Wasser. Man extrahiert mit Ether, trocknet die organ. Phase über Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel bei möglichst tiefer Temperatur. Die verbleibende gelbe Flüssigkeit wird schnell i. Vak. destilliert und ergibt (38) als farbl. Flüssigkeit, die im Eisbad aufgefangan und im Tiefkühlfach aufbewahrt wird.

Der Destillationsrückstand erstarrt und wird aus n-Hexan umkristallisiert. Man erhält das dimere Pentachlorcyclopentadien als farbl. Kristalle.

Monomer: Sdp. = 68 - 70 °C/0,6 Torr Schmp. = 1 °C

Ausbeute: 21,5 g = 90 mM (45 % d. Th.)

Dimer: Schmp. = 209 - 212 °C

Ausbeute: 15,8 g = 33 mM (33 % d. Th.)

28. 2-Hydroxymethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlor-
-2,5-norbornadien (43)

136,5 g (0,5 M) Hexachlorcyclopentadien und 23,3 g (0,416 M) Propargylalkohol werden ohne Lösungsmittel unter Stickstoff 24 Stdn. zum schwachen Sieden erhitzt (ca. 115 °C). Das entstehende dunkelbraune, zähe Öl wird i. Vak. fraktioniert. Nach einem Vorlauf von überschüssigem Hexachlorcyclopentadien (Sdp. = 82 °C/0,1 Torr; 51,9 g) erhält man den bicyclischen Alkohol (43) als gelbe honigartige Flüssigkeit, die beim Stehen langsam erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Petrolether erhält man farbl. Kristalle ¹⁰¹⁾.

Sdp. = 135 °C/0,05 Torr Schmp. = 85 - 86 °C
Ausbeute: 46,2 g = 140 mM (33,7 % d. Th.)

berechnet: C = 29,22; H = 1,23

gefunden: C = 29,23; H = 1,18

29. 2-Chlormethyl-1,4,5,6,7,7-hexachlor-
-2,5-norbornadien (39)

16,7 g (50,8 mM) des Alkohols (43) in 5 ml Pyridin und 30 ml CHCl₃ werden unter Eiskühlung mit 6,5 g (55 mM) Thionylchlorid versetzt. Man rührt über Nacht, gießt in Eiswasser, extrahiert mit Ether, trocknet und destilliert. Man erhält das Chlorid (39) als gelbliche Flüssigkeit, die sich beim Stehen an Licht schnell dunkelbraun färbt ¹⁰¹⁾.

Sdp. = 96 °C/0,03 Torr
Ausbeute: 7,8 g = 22,3 mM (44 % d. Th.)

30. 2-Brommethyl-1,4,5,6-tetrachlor-7,7-dimethoxy-
-2,5-norbornadien (45)

13,4 g (50 mM) Tetrachlordinmethoxycyclopentadien (35) und 6,55 g (55 mM) Propargylbromid als 80-proz. Lösung in Toluol werden im 100 ml-Rundkolben 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das entstehende braune Öl wird mit 40 ml Ethanol kurz aufgekocht und ergibt farbl. Kristalle, die abgesaugt und nochmals aus Ethanol umkristallisiert werden. Nach spektroskopischer Untersuchung ist die Substanz nicht das erwartete Bromid (45), sondern 3,4,5-Trichlorphthalid (46).

Schmp. = 133 °C

Ausbeute: 1,4 g = 5,9 mM (11,8 % d. Th.)

berechnet: C = 40,46; H = 1,27

gefunden: C = 40,61; H = 1,01

31. 2-Hydroxymethyl-2,5-norbornadien (48) ¹⁰²⁾

267 g (2,02 M) Dicyclopentadien und 200 g (3,57 M) Propargylalkohol werden mit 5 g Hydrochinon im Autoklaven 3 Stdn. auf 200 °C erhitzt. Das entstandene rotbraune viskose Öl wird i. Vak. über eine Vigreux-Kolonnen fraktioniert. Man erhält den Alkohol (48) als farbl. klares Öl.

Sdp. = 49 - 50 °C/0,05 Torr

Ausbeute: 141,3 g = 1,16 M (32,4 % d. Th., bezogen auf
Propargylalkohol)

32. Allyltriphenylphosphoniumbromid (49) ¹⁰³⁾

12,1 g (0,1 M) Allylbromid und 26 g (0,1 M) Triphenylphosphan werden in 110 ml Benzol 15 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Salz (49) wird abgesaugt und mit Benzol gewaschen. Man kristallisiert um aus CH_2Cl_2 /Essigester.

Schmp. = 208 - 211 °C

Ausbeute: 15,2 g = 40 mM (40 % d. Th.)

berechnet: C = 65,80; H = 5,22

gefunden: C = 65,77; H = 5,26

33. 2-Butenyltriphenylphosphoniumbromid (51) ¹⁰⁴⁾

21,1 g (156 mM) 2-Butenylbromid und 44,5 g (170 mM) Triphenylphosphan werden in 150 ml Toluol über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach kurzem Erhitzen unter Rückfluß wird das ausgefallene Salz abgesaugt, mit Toluol gewaschen und aus CH_2Cl_2 /Essigester umkristallisiert. Man erhält farbl. Kristalle.

Schmp. = 230 - 232 °C

Asubeute: 42,7 g = 107 mM (68,9 % d. Th.)

berechnet: C = 66,51; H = 5,58

gefunden: C = 66,83; H = 5,41

34. 1-Propinyltriphenylphosphoniumbromid (52) ⁴⁰⁾

12,2 g (32 mM) 2-Propinyltriphenylphosphoniumbromid (53) ⁸⁰⁾ und 3 g Phenol als Katalysator werden in 130 ml CH_2Cl_2 unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen gießt man die klare Lösung in 250 ml Essigester. Es scheiden sich langsam

die Kristalle des umgelagerten Salzes (52) ab, die abgesaugt, gewaschen und getrocknet werden.

Schmp. = 128 °C

Ausbeute: 8,9 g = 23,3 mM (73 % d. Th.)

berechnet: C = 66,16; H = 4,76

gefunden: C = 65,89; H = 5,04

35. 5.6.7.8-Dibenzobicyclo[2.2.2]-5,7-octadien-
-2-carbonsäuremethylester

In 500 ml absol. Benzol werden 67 g (0,5 M) wasserfreies AlCl_3 suspendiert. Nach Zugabe von 52 ml absol. Ether entsteht eine klare gelbe Lösung, die auf 0 °C abgekühlt wird. Man tropft eine Lösung von 43 g (0,5 M) Acrylsäuremethylester in 100 ml absol. Benzol so zu, daß die Temperatur 5 °C nicht übersteigt. Dann gibt man 86 g (483 mM) Anthracen zu und rührt die entstandene Suspension über Nacht bei Raumtemperatur. Es entsteht eine dunkelrote klare Lösung, die in eine Mischung von 600 g Eis und 100 ml konz. Salzsäure gegossen wird. Die organ. Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt ein gelblicher Feststoff, der aus Ethanol umkristallisiert wird. Man erhält das Cycloaddukt als farblose Kristalle ⁸²⁾.

Schmp. = 115 - 116 °C

Ausbeute: 118,5 g = 449 mM (92,9 % d. Th.)

36. 2-Hydroxymethyl-5.6,7.8-dibenzobicyclo[2.2.2]-
-5,7-octadien (55)

10 g (263 mM) LiAlH_4 werden in 350 ml absol. Ether suspendiert. Unter Rühren und Erwärmen tropft man eine Lösung von 63 g (239 mM) des Esters (C.35.) in 200 ml Ether/Benzol (1:1) zu und erhitzt noch 14 Stdn. unter Rückfluß. Wenn gaschromatographisch kein Ester mehr nachzuweisen ist, wird wie üblich aufgearbeitet (siehe C.4.). Es verbleibt eine leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit, die zu einem farbl. Festkörper erstarrt. Durch Umkristallisieren aus n-Hexan erhält man farbl. Nadeln des Alkohols (55) ⁸²⁾.

Schmp. = 107 °C

Ausbeute: 47,1 g = 200 mM (83,5 % d. Th.)

berechnet: C = 86,25; H = 6,83

gefunden: C = 86,55; H = 6,87

37. 2-Chlormethyl-5.6,7.8-dibenzobicyclo[2.2.2]-
-5,7-octadien (54)

15 g (125 mM) Thionylchlorid werden mit dem gleichen Volumen absol. Benzol verdünnt. Dazu tropft man eine Lösung von 23,6 g (100 mM) des Alkohols (55) in einer Mischung aus 3 ml Pyridin und 50 ml absol. Benzol unter Rühren bei Raumtemperatur. Anschließend wird 9 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Einengen der Lösung verbleiben gelbe Kristalle des Chlorids (54), die aus Ethanol umkristallisiert werden.

Schmp. = 97 °C

Ausbeute: 20,1 g = 79,1 mM (79,1 % d. Th.)

38. exo-3,4-Dichlorbicyclo[3.2.1]-2-octen (56) ⁸³⁾

Zu einer Lösung von 20 g (213 mM) Norbornen und 0,6 g TEBA in 127 g (1,06 M) CHCl_3 werden 87 g einer 50-proz. NaOH unter heftigem Rühren getropft. Die entstandene braune Suspension wird nach 3 Tagen mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt und mit Ether extrahiert. Nach dem Waschen mit Wasser wird über MgSO_4 getrocknet, eingengt und destilliert. Man erhält die Dichlorverbindung (56) als farbl. Flüssigkeit von aromatischem Geruch.

Sdp. = 55 °C/0,01 Torr

Ausbeute: 24,9 g = 141 mM (66 % d. Th.)

berechnet: C = 54,26; H = 5,69

gefunden: C = 54,14; H = 5,95

39. 2-Chlorbicyclo[2.2.2]-2-octen-3-yl-triphenylphosphoniumchlorid (57)

1,8 g (10 mM) des Dichlorids (56) und 2,6 g (10 mM) Triphenylphosphan werden ohne Lösungsmittel in einem Reagenzglas unter Stickstoff langsam auf 160 °C erhitzt (Ölbad, 1 Stde.). Das entstehende zweiphasige Gemisch erstarrt beim Abkühlen und wird in CH_2Cl_2 aufgenommen. Nach Zugabe von Essigester bis zur bleibenden Trübung erhält man kleine farbl. Kristalle, die aus CH_2Cl_2 /Essigester umkristallisiert werden.

Schmp. = 122 °C (Zers.)

Ausbeute: 0,77 g = 1,75 mM (17,5 % d. Th.)

40. 3-Chlorbicyclo[3.2.1]-2-octen-4-yl-diethylphosphonat (58)

8,85 g (50 mM) der Dichlorverbindung (56) werden in 20 ml Triethylphosphit 21 Stdn. auf 170 °C erhitzt. Die leichtflüchtigen Anteile werden i. Vak. entfernt und es verbleibt das gaschromatographisch reine Phosphonat (58) als schwach gelbliches Öl.

Sdp. = 132 °C/0,01 Torr

Ausbeute: 12,2 g = 43,7 mM (87,4 % d. Th.)

41. exo-3,4-Dibrombicyclo[3.2.1]-2-octen (59) ⁸³⁾

10 g (106 mM) Norbornen und 135 g (534 mM) Bromoform werden mit 110 g einer 50-proz. Lösung von NaOH in Wasser und 0,1 g TEBA bei Raumtemperatur 4 Tage heftig gerührt. Man verdünnt mit Wasser auf das doppelte Volumen, filtriert von ungelöstem, polymerem Material und extrahiert mit Ether. Nach dem Waschen mit Wasser wird über CaCl₂ getrocknet und destilliert. Die erhaltene farbl. Flüssigkeit wird gaschromatographisch untersucht. Es können bis zu 10 Peaks beobachtet werden, wobei die Möglichkeit der Umlagerung bzw. Zersetzung unter den Bedingungen der Analyse nicht ausgeschlossen werden kann.

Sdp. = 70 - 80 °C

Ausbeute: 11 g = 41,4 mM (39 % d. Th.)

42. 3-Brombicyclo[3.2.1]-2-octen-4-yltriphenylphosphoniumbromid (60)

2,65 g (10 mM) des Dibromids (59) und 2,6 g (10 mM) Triphenylphosphan werden in einem Reagenzglas unter Stickstoff langsam auf 160 °C erhitzt. Die entstehende Schmelze färbt sich dunkelbraun und es scheiden sich schwarze Flocken polymeren Materials ab. Nach 15 Min. läßt man

abkühlen und nimmt in CH_2Cl_2 auf. Beim Versetzen mit Essigester fallen zuerst die polymeren Verunreinigungen aus. Man filtriert und läßt im Kühlschrank über Nacht stehen. Die entstandenen farbl. Kristalle werden aus CHCl_3 /Essigester umkristallisiert.

Schmp. = 144°C

Ausbeute: 0,53 g = 1 mM (10 % d. Th.)

43. exo-3,4-Dichlorbicyclo[3.2.1]-2,6-octadien (61) ⁸⁵⁾

108 g (1,17 M) Norbornadien und 0,7 g TEBA werden in 80 g (0,67 M) CHCl_3 gelöst. Unter Rühren tropft man bei 0°C 140 g einer 50-proz. Lösung von NaOH in Wasser zu und rührt über Nacht ohne Kühlung. Die Emulsion wird in 1400 ml Wasser gegossen, mit CHCl_3 extrahiert, mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die gaschromatographische Analyse zeigt insgesamt 7 Komponenten, die über präparative Gaschromatographie in 3 Fraktionen getrennt werden können. Isomerisierungen bzw. Folgereaktionen während der Analyse sind dabei nicht auszuschließen.

Sdp. = $62 - 64^\circ\text{C}/0,2$ Torr

Ausbeute: 44,4 g = 253 mM (21,6 % d. Th. bezogen auf eingesetztes Norbornadien)

44. exo-3,4-Dichlorbicyclo[3.2.1]-2,6-octadien (63) ²⁰⁾

93,4 g (1,016 M) Norbornadien und 0,7 g TEBA werden in 146,6 g (0,58 M) Bromoform gelöst und unter Kühlung auf 0°C mit 140 g 50-proz. NaOH versetzt. Man rührt über Nacht bei Raumtemperatur und arbeitet auf wie unter (C.43.) beschrieben. Bei der Destillation i. Vak. erhält man eine

anfangs farbl., schnell braun werdende Flüssigkeit, die aus 3 Komponenten besteht (gaschromatographisch bestimmt).

Sdp. = 60 - 67 °C/0,05 Torr

Ausbeute: 37,6 g = 143 mM (26,9 % d. Th. bezogen auf umgesetztes Bromoform)

45. 3-Brombicyclo[3.2.1]-2,6-octadien-4-yl-triphenylphosphoniumbromid (66)

5 g (18,9 mM) des Dibromids (63) und 5 g (19,1 mM) Triphenylphosphan werden in jeweils 20 ml Ether gelöst. Nach dem Zusammengießen der Lösungen erfolgt die Abscheidung eines braunen, flockigen Niederschlags. Man rührt noch über Nacht bei Raumtemperatur, filtriert und fällt um aus CH_2Cl_2 /Essigester. Man erhält farbl. Kristalle.

Schmp. = 156 °C

Ausbeute: 0,24 g = 0,45 mM (2,4 % d. Th.)

46. exo,endo-2-Formyl-5-norbornen (68) ⁸⁹⁾

Zu 16,86 g (301 mM) destilliertem Acrolein in 150 ml Ether werden 20 g (303 mM) Cyclopentadien getropft. Dabei erwärmt sich die Lösung bis zum schwachen Sieden. Man destilliert i. Vak. und erhält das exo/endo-Gemisch des Aldehyds (68) als farbl. Flüssigkeit von stechendem, äußerst unangenehmem Geruch.

Sdp. = 55 -56 °C/12 Torr

Ausbeute: 34,9 g = 286 mM (95 % d. Th.)

47. 2-(1,3-Butadienyl)-bicyclo[2.2.1]-5-hepten (69) ⁸⁷⁾

Zu einer Suspension von 12,2 g (31,8 mM) Allyltriphenylphosphoniumbromid in 100 ml absol. Ether werden unter Stickstoff 20 ml einer 1,6 molaren n-BuLi-Lösung in n-Hexan gegeben. Man erhält eine tiefrote Suspension, die noch 30 Min. unter Rückfluß erhitzt wird.

Nach Abkühlung auf - 75 °C wird langsam eine Lösung von 3,8 g (31,1 mM) Aldehyd (68) in 20 ml absol. Ether zuge tropft. Man läßt langsam erwärmen und versetzt mit 50 ml Wasser. Nach dem üblichen Aufarbeiten wird mit CCl₄ als Laufmittel an Aluminiumoxid (neutral/ Aktivität I, Woelm) chromatographiert und i. Vak. destilliert. Die dabei erhaltene farbl. Flüssigkeit besteht aus 3 Komponenten (Gaschromatogramm) sehr ähnlicher Retentionszeit, die nicht weiter zu trennen sind.

Sdp. = 37,5 °C/0,05 Torr

Ausbeute: 2,7 g = 18,7 mM (60 % d. Th.)

berechnet: C = 90,35; H = 9,65

gefunden: C = 90,09; H = 9,49

48. 2-(1,3-Pentadienyl)-bicyclo[2.2.1]-5-hepten (70)

Zu einer Suspension von 11,3 g (32,1 mM) 2-Butenyltriphenylphosphoniumbromid (51) in 150 ml absol. Ether werden unter Stickstoff 20 ml n-BuLi-Lösung (1,6 molar in n-Hexan) gegeben. Man erhält eine tiefrote Suspension, die auf - 80 °C abgekühlt wird. Nach Zugabe von 3,9 g (32 mM) Aldehyd (68) in 20 ml absol. Ether läßt man langsam erwärmen. Bei - 50 °C erfolgt Farbumschlag von dunkelorange über gelb nach farblos. Nach der üblichen Aufarbeitung wird chromatographiert (Aluminiumoxid neutral, Aktivität I, Laufmittel n-Hexan/ Benzol = 1:1) und i. Vak. destilliert. Man erhält (70) als

farbl. Flüssigkeit. Die gaschromatographische Analyse zeigt 5 Isomere.

Sdp. = 40 °C/0,05 Torr

Ausbeute: 3,6 g = 22,7 mM (71 % d. Th.)

berechnet: C = 89,94; H = 10,06

gefunden: C = 90,25; H = 9,75

49. 2-Formylbicyclo[2.2.1]-2,5-heptadien (71) ¹⁰⁵⁾

Eine Lösung von 30 g CrO_3 in 20 ml konz. Schwefelsäure und 60 ml Wasser wird unter mechanischem Rühren so zu einer Lösung von 18 g (320 mM) Propargylalkohol in 50 ml 2-Butanon getropft, daß die Temperatur durch Eiskühlung unter 25 °C gehalten werden kann. Nach 4-stdg. Rühren gibt man 15 ml Wasser zu und extrahiert mit 2-Butanon ⁹³⁾. Die organ. Phase wird über MgSO_4 getrocknet, bei Normaldruck destilliert und das übergehende Gemisch aus Lösungsmittel und Propargylaldehyd sofort mit Cyclopentadien (18,9 g; 287 mM) versetzt. Man läßt 1 Stde. bei Raumtemperatur stehen, engt ein und destilliert. Der Aldehyd (71) geht als farbl. Flüssigkeit von stechendem Geruch über. Er wird im Tiefkühlschrank bei - 25 °C aufbewahrt.

Sdp. = 28 - 29 °C/0,01 Torr

Ausbeute: 6,3 g = 52,5 mM (16,4 % d. Th.)

50. 2-(4-Phenyl-1,3-butadienyl)-bicyclo[2.2.1]-
-2,5-heptadien (73)

20,7 g (50 mM) Cinnamyltriphenylphosphoniumchlorid ¹⁰⁶⁾ werden in 100 ml absol. Ether suspendiert und unter Stickstoff mit 35,7 ml n-BuLi (1,6 molare Lösung in n-Hexan) versetzt. Es entsteht eine tiefrote Suspension, die bei 0 °C mit einer Lösung von 6,0 g (50 mM) Aldehyd (71) in 20 ml absol. THF umgesetzt wird. Nach dem üblichen Auf-

arbeiten erhält man durch Destillation (Kugelrohr) eine farbl. Flüssigkeit, die nach gaschromatographischer Untersuchung aus 2 Komponenten besteht (95,7 bzw. 4,3 %).

Sdp. = 150 °C(Ölbadtemperatur)/0,1 Torr

Ausbeute: 4,3 g = 19,5 mM (39 % d. Th.)

51. 2-(4-Phenyl-1,3-butadienyl)-bicyclo[2.2.1]-2-hepten (77)

Zu einer Suspension von 4,05 g (9 mM) Phosphoniumsalz (3) ²⁾ in 200 ml absol THF werden unter Stickstoff 7,5 ml n-BuLi (1,6 molare Lösung in n-Hexan) gegeben. Es erfolgt ein Farbumschlag nach tiefrot. Man erwärmt noch 1 Stde auf dem Wasserbad (50 °C). Bei Raumtemperatur gibt man eine Lösung von 1,2 g (9,1 mM) Zimtaldehyd in 10 ml absol. Ether zu. Dabei tritt Entfärbung ein. Nach der Aufarbeitung wird chromatographiert (Aluminiumoxid neutral/ Aktivität I, Laufmittel CCl₄). Man erhält (77) als farbl. Flüssigkeit.

Sdp. = 124 °C(Ölbadtemperatur)/0,05 Torr

Ausbeute: 150 mg = 0,67 mM (7,5 % d. Th.)

52. 2-(1,3-Pentadienyl)-bicyclo[2.2.1]-2-hepten (79)

Zu 7,5 g (16,7 mM) Phosphoniumsalz (3) ²⁾ in 150 ml absol. Ether gibt man 10,5 ml n-BuLi (1,6 molare Lösung in n-Hexan). Es entsteht eine tiefrote Suspension. Man erhitzt 1 Stde unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf - 80 °C werden 5 g (71,4 mM) (E)-Crotonaldehyd in 10 ml absol. Ether zugetropft, bis die Lösung völlig entfärbt ist. Man läßt über Nacht erwärmen und arbeitet auf. Nach Chromatographie und Destillation i. Vak. erhält man eine farbl. Flüssigkeit, die nach gaschromatographischer Analyse aus 5 Substanzen besteht.

Sdp. = 50 - 51 °C/0,1 Torr

Ausbeute: 1,15 g = 7,2 mM (43 % d. Th.)

Literaturverzeichnis

1. K. Geibel, Habilitationsschrift Erlangen-Nürnberg, 1970.
2. K. Geibel, H. Lübeck, Zulassungsarbeit Erlangen-Nürnberg, 1973.
3. K. Geibel, R. Prax, Zulassungsarbeit Erlangen-Nürnberg, 1975.
4. K. Geibel, H. Henninger, Diplomarbeit Erlangen-Nürnberg, 1978.
5. R. Huisgen, R. Grashey u. J. Sauer in S. Patai, The Chemistry of Alkenes, S. 379, Interscience Publishers London, 1964.
6. J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967).
7. a) J. D. Roberts, C. M. Shark, Org. React. 12, 1 (1962).
b) L. L. Muller, J. Hamer, 1,2-Cycloaddition Reactions, Interscience Publishers New York, 1967.
c) P. D. Bartlett, Quart. Rev., Chem. Soc. 24, 473 (1970).
d) K. N. Houk, Surv. Prog. Chem. 6, 1 (1973).
8. R. Huisgen, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 2, 565, 633 (1963).
9. H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 12, 819 (1973).
10. H. Wollweber, Diels-Alder-Reaktion, S. 1, Thieme Verlag Stuttgart, 1972.
11. J. Sauer, R. Sustmann, Angew. Chem. 92, 774 (1980).
12. a) R. B. Woodward, H. Hoffmann, Angew. Chem. 82,
b) N. T. Anh, Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung, Verlag Chemie Weinheim, 1970.

13. a) M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* 83, 859 (1971).
b) H. E. Zimmermann, *Acc. Chem. Res.* 4, 272 (1971)
14. K. Alder, G. Stein, *Angew. Chem.* 50, 510 (1937).
15. a) K. Fukui, *Fortschr. Chem. Forsch.* 15, 1 (1970);
Acc. Chem. Res. 4, 57 (1971).
b) I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley New York, 1976.
16. J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92, 775 (1980).
17. K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4092 (1973).
18. K. Alder, *Experientia Suppl.* II, 86 (1955).
19. O. Eisenstein, J. M. Lefour, N. T. Anh,
Chem. Commun. 969 (1971).
20. W. R. Moore, W. R. Moser, J. E. LaPrade,
J. Org. Chem. 28, 2200 (1963).
21. K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* 2621 (1970).
22. S. J. Cristol et al., *J. Am. Chem. Soc.* 82, 2351 (1960).
23. A. I. Konovalov et al., *J. Org. Chem. USSR.* 9, 2064 (1973).
24. T. Inukai, T. Koijma, *J. Org. Chem.* 36, 924 (1971).
25. N. T. Anh, J. Seydan-Penne, *Tetrahedron* 29, 3259 (1973).
26. J. Sauer, J. Kredel, *Tetrahedron Lett.* 731 (1966).
27. W. H. Jones, D. Mangold, H. Plieninger,
Tetrahedron 18, 267 (1962).
28. H. Mayr, B. Grubmüller, *Angew. Chem.* 90, 129 (1978).
29. H. Mayr, I. K. Halberstadt, *Angew. Chem.* 92, 840 (1980).

30. Methodicum Chemicum, Bd. 7, 516, Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
31. W. Davies, S. Evans, J. Chem. Soc. 244 (1934).
32. K. Sasse in Houben-Weyl, Bd. 12/1, S. 81 ff. (1963).
33. W. Sarnicki, H. Pommer, C. 13003 (1959).
34. H. Inhoffen, K. Brückner, H. Hess, Chem. Ber. 88, 1850 (1955).
35. E. Zbiral, E. Werner, Liebigs Ann. 707, 130 (1967).
36. L. Horner et al., Chem. Ber. 99, 2782 (1966).
37. H. Cristol, H. J. Cristau, J. P. Joubert, Bull. Soc. Chim. Fr. 7-8, 1421 (1974).
38. E. E. Schweizer, R. D. Bach, J. Org. Chem. 29, 1746 (1964).
39. J. J. Dickstein, S. I. Willer, J. Org. Chem. 37, 2168 (1972).
40. E. E. Schweizer, W. P. Murray, S. deVoe-Goff, J. Org. Chem. 42, 200 (1977).
41. a) Houben-Weyl, Bd. 12/1, S. 79 ff. (1963).
b) Houben-Weyl, Bd. E 1, S. 495 ff. (1982).
c) Methodicum Chemicum, Bd. 7, S. 516 ff. (1976).
42. M. Schlosser in Methodicum Chemicum, Bd. 7, S. 529 ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
43. a) G. Wittig, M. Rieber, Liebigs Ann. 562, 177 (1949).
b) H. Daniel, J. Paetsch, Chem. Ber. 98, 1915 (1965).
c) M. Schlosser, K. F. Christmann, Liebigs Ann. 708, 1 (1967).

44. H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, Topics in Current Chemistry, 109, 89 (1983).
45. a) G. Wittig, G. Geissler, Liebigs Ann. 580, 44 (1953).
b) Methodicum Chemicum, Bd. 4, S. 67, 137 (1980)
mit weiteren Literaturhinweisen.
c) Methodicum Chemicum, Bd. 7, S. 529 (1976).
d) A. Maercker, Org. React. 14, 270 (1965).
e) Houben-Weyl, Bd. E 1, S. 710 ff.
46. L. Horner et al., Chem. Ber. 92, 2499 (1959).
47. L. Horner, H. Hoffmann, H. G. Wippel, Chem. Ber. 91, 61 (1958).
48. W. S. Wadsworth jr., W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc. 83, 1733 (1961); Org. Synth. 45, 44 (1965).
49. a) A. Michaelis, R. Kaehne, Chem. Ber. 31, 1048 (1898).
b) A. E. Arbussow, J. Russ. Chem. Soc. 38, 687 (1906).
50. vgl. dazu die Literaturhinweise im folgenden Artikel:
A. K. Bhattacharya, G. Thyagarajan, Chem. Rev. 81, 415 (1981).
51. V. Mark, Mech. Mol. Migr. 2, 319 (1969).
52. K. S. Colle, E. S. Lewis, J. Org. Chem. 43, 571 (1978).
53. z. B. S. R. Landauer, H. N. Rydon, J. Chem. Soc. 2224 (1953).
54. W. Gerrard, W. J. Green, J. Chem. Soc. 2550 (1951).
55. A. N. Pudovik, B. A. Arbussow, C. A. 44, 1893 (1950).
56. M. L. Honig, D. J. Martin, Phosphorous 4, 63 (1974).

57. L. Horner, W. Klink, H. Hoffmann,
Chem Ber. 96, 3133 (1966).
58. E. J. Gray, G. T. Kwiatkowski,
J. Am. Chem. Soc. 88, 5654 (1966).
59. H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, Topics in
Current Chemistry 109, 108, 133, 140, 143 (1983).
60. M. Mansanao et al., C. A. 82, 139859y (1975).
61. a) R. A. Rouden, R. Bonjouklian,
Tetrahedron Lett. 2095 (1974).
b) R. Bonjouklian, R. A. Rouden,
J. Org. Chem. 42, 4095 (1977).
62. E. C. Ladd, C. A. 47, 9344 (1953).
63. G. Ivancsics, E. Zbiral, Monatsh. 106, 839 (1975).
64. E. G. Kataev et al., C. A. 81, 78025d (1974).
65. M. I. Dawson et al., J. Med. Chem. 23, 1013 (1980).
66. H. J. Bestmann, H. Pfüller, Angew. Chem. 84, 528 (1972).
67. P. Schipper, H. M. Buck, Phosphorous 3, 133 (1973).
68. F. Texier-Boullet, A. Foucaud, Synthesis 884 (1979).
69. K. Alder, E. Windemuth, Chem. Ber. 71, 1939 (1938).
70. a) E. K. Fields, J. Am. Chem. Soc. 76, 2709 (1954).
b) E. T. McBee, H. Rakoff, R. K. Meyers,
J. Am. Chem. Soc. 77, 4427 (1955).
71. E. T. McBee, W. R. Diveley, J. E. Burch,
J. Am. Chem. Soc. 77, 385 (1955).

72. Velsicol Corp., C. A. 43, 4693 (1949).
73. E. T. McBee, D. K. Smith, J. Am. Chem. Soc. 77, 389 (1955).
74. R. Alexander, D. I. Davies,
J. Chem. Soc. (C) Perkin Trans. 5 (1971).
75. R. W. Hoffmann, H. Häuser,
Tetrahedron Lett. 197 (1964).
76. R. W. Hoffmann, H. Häuser, Tetrahedron 21, 891 (1965).
77. D. M. Lemal, R. A. Lovald, R. W. Harrington,
Tetrahedron Lett. 2779 (1965).
78. D. M. Lemal, E. P. Gosselink, S. D. McGregor,
J. Am. Chem. Soc. 88, 582 (1966).
79. R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 83, 595 (1971).
80. K. Eiter, H. Oediger, Liebigs Ann. 682, 62 (1965).
81. a) R. M. G. Roberts, Tetrahedron 36, 3295 (1980).
b) F. Ramirez, S. Levy, J. Am. Chem. Soc. 79, 67 (1957).
82. P. D. Bartlett, F. A. Tate,
J. Am. Chem. Soc. 75, 91 (1953).
83. W. Kraus et al., Synthesis 485 (1972).
84. E. Bergman, J. Org. Chem. 28, 2210 (1963).
85. E. V. Dehmlow, Tetrahedron 28, 175 (1972).
86. R. C. DeSelms, C. M. Combs, J. Org. Chem. 28, 2206 (1963).
87. A. Carbonaro, N. Cameli, C. A. 83, 27720k (1975).

88. Z. Goldschmidt, U. Gutman,
Tetrahedron 30, 3327 (1974).
89. K. Alder, G. Stein, E. Rolland,
Liebigs Ann. 525, 247 (1936).
90. K. Geibel, C. Wobbe, Zulassungsarbeit,
Erlangen-Nürnberg (1975).
91. A. Gorgues, A. LeCoq, Tetrahedron Lett. 4825 (1979).
92. J. C. Sauer,
Org. Synth. Coll. Vol. IV, 813 (1962).
93. M. G. Veliev, M. M. Guseinov, Synthesis 461 (1980).
94. W. Menzel, M. Froehlich, Chem. Ber. 75, 1055 (1942).
95. K. Alder, W. Günzel, K. Wolff,
Chem. Ber. 93, 809 (1960).
96. H. Koch, Monatsh. Chem. 93, 1343 (1962).
97. O. Gringore, J. Haslouin, F. Rouessac,
Bull. Soc. Chim. Fr. 1523 (1976).
98. W. L. Nelson et al., J. Org. Chem. 40, 3658 (1975).
99. K. Alder, W. Roth, Chem. Ber. 87, 161 (1954).
100. J. S. Newcomer, E. T. McBee,
J. Am. Chem. Soc. 71, 949 (1949).
101. H. M. Molotsky, C. A. 55, 5856 (1961).
102. P. J. Graham, E. L. Buhle, N. Pappas,
J. Org. Chem. 26, 4658 (1961).

103. G. Wittig, U. Schöllkopf, Chem. Ber. 87, 1318 (1954).
104. F. Bohlmann, H. Mannhardt, Chem. Ber. 89, 1307 (1956).
105. S. W. Baldwin, J. C. Tomesch,
J. Org. Chem. 39, 2382 (1974).
106. R. McDonald, T. Campbell, J. Org. Chem. 24, 1969 (1959).

Lebenslauf

Heinz Georg Friedrich Henninger

Geboren: 22. März 1949 in Neuendettelsau

Eltern: Fritz Henninger und Else Henninger,
geb. Achatz

Schulbesuch:
1955 - 1959 Volksschule in Neuendettelsau
1959 - 1968 Platen-Gymnasium in Ansbach
Abitur im Juli 1968

Wehrdienst:
1968 - 1970 Luftwaffe in Roth und Neuburg/Donau

Studienbeginn: Sommersemester 1970 an der Friedrich-
Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Diplomchemiker-
vorprüfung: 28. März 1974

Diplomchemiker-
hauptprüfung: 26. Juli 1977

Diplomarbeit: September 1977 bis September 1978
am Institut für Organische Chemie
Lehrstuhl I der Universität Erlangen-
Nürnberg bei Prof. Dr. K. Geibel

Dissertation: seit Januar 1979

